Synthese, Eigenschaften und Komplexierungsreaktionen cyclischer Aza- und Diazadiborylethylenverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS SCHMIDT

aus Treysa

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

Synthese, Eigenschaften und Komplexierungsreaktionen cyclischer Aza- und Diazadiborylethylenverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS SCHMIDT

aus Treysa

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

Von dem Fb Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 31.01.1979

Tag der mündlichen Prüfung am 14.02.1979

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Siebert

Mitberichterstatter: Prof. Dr. J. Lorberth

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1976 bis Oktober 1978 am FB Chemie der Philipps-Universität in Marburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Siebert danke ich herzlich für die anregenden Diskussionen und Hinweise sowie die stets gern gewährte Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. G. Huttner, Universität Konstanz, bin ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse zu Dank verpflichtet.

Dank gebührt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546011_0021

Meiner Frau

und meinen Kindern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

I. Einführung und Aufgabenstellung 1

II. Beschreibung der Ergebnisse 4

II. A. Versuche zur Darstellung von 1,2,5-Azadiborolen-Derivaten

1) Umsetzung von Natriumtriethylalkinylboranat mit Ethyl(dimethylamino)chlorboran 6

2) Synthese neuer Thiadiborolen-Derivate 8

3) Umsetzungen von 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen mit primären Aminen, Disilazan und Distannazan 10

II. B. Darstellung des 2,3-Diaza-1,4-diborins 15

II. C. Spektroskopische Untersuchungen der C_2B_2N- und $C_2B_2N_2$-Heterocyclen

1) ^1H- und ^{11}B-NMR-Spektren 16

2) ^{13}C-NMR-Spektren 19

3) IR-Spektren 22

4) Massenspektren 28

II. D. Synthese von Azadiborolen- und Diazadiborin-Metallkomplexen 31

II. E. Spektroskopische Untersuchungen

1) NMR-Spektren 34

2) Massenspektren 40

3) IR-Spektren 44

4) Struktur von $(C_2B_2N_2)\cdot Cr(CO)_3$ (XXIV) 49

III. Versuche zur Darstellung von Tripeldeckerkomplexen mit dem C_2B_2N-Liganden 54

IV. Diskussion 61

V. Zusammenfassung 64

VI. Experimenteller Teil

1) Allgemeines 69

2) Beschreibung der Versuche 71

VII. Literatur 108

VIII. Spektrenanhang

1) ^{1}H-NMR-Spektren 118

2) IR- und Raman-Spektren 122

3) Massenspektren 128

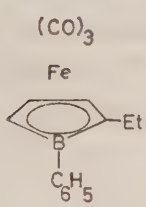
Verwendete Abkürzungen

n-Bu	:	n-Butyl
C_2B_2N	:	3,4-Diethyl-1,2,5-trimethyl-1,2,5-azadiborolen
$C_2B_2N_2$	:	5,6-Diethyl-1,4-dimethyl-2,3-diaza-1,4-diborin
C_2B_2S	:	3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen
C_2B_3	:	Triboracyclopenten
C_2N_2B	:	1,3-Di-tert-butyl-2-methyl-1,3,2-diazaborolin
C_3B_2	:	1,3,4,5-Tetraethyl-2-methyl-1,3-diborolenyl
C_4B	:	2-Ethyl-1-phenylborol
Cp	:	Cyclopentadienyl
EI	:	Elektronenstoßionisationsspektrum
Et	:	Ethyl
FD	:	Felddesorptionsspektrum
$h\nu$	:	Belichtung (Quecksilberhochdruckdampflampe)
HV	:	Hochvakuum
$(IBS)_3$	:	Triiodborthiin
IR, R	:	Infrarotspektrum, Ramanspektrum
L	:	Ligand
LM	:	Lösungsmittel
M	:	Metall
Me	:	Methyl
MS	:	Massenspektrum
R	:	Alkyl
RF	:	Rückfluss
RT	:	Raumtemperatur
Z	:	Zersetzung

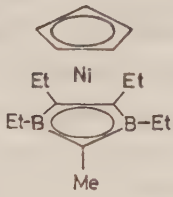
I. Einführung und Aufgabenstellung

Seit der Darstellung des Ferrocens [1] haben Carbocyclen die Chemie der Halbsandwich- und Sandwichkomplexe geprägt. Erst ab 1967 werden die Ligandeneigenschaften von Bor-Heterocyclen untersucht, wobei zunächst Chrom-Komplexe im Blickpunkt standen [2].

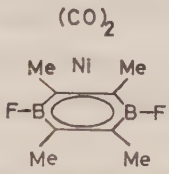
Durch Substitution von Kohlenstoff in Carbocyclen gegen Bor können elektronenärmere π-Systeme aufgebaut werden, die aufgrund ihrer Akzeptoreigenschaften mit Lewis-basischen Metallkomplex-Fragmenten reagieren. Beispiele sind die Komplexe des Borols (I)[3], des 1,3-Diborolens (II)[4], des 1,4-Diborins (III)[5] und des Borabenzols (IV)[6]. Der Einbau



I



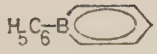
II



III

weiterer Heteroatome wie Schwefel oder Stickstoff in den Ring führte zur Synthese von Komplexen des Thiadiborolens (V)[7], des Diazaborolins (VI)[8] und des Diazadiborins (VII)[9]. Außerdem wurden neben Borazin[2,10] das Triazadiborolidin (VIII) [11,12] und Triphenylborthiin (IX) [13] komplexiert.

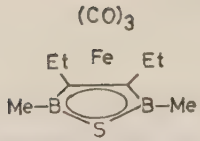
Ein vielseitig einsetzbarer Ligand ist das 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen[14] (C_2B_2S-Gerüst), mit dem



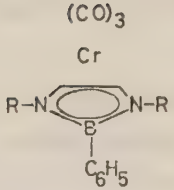
M

M = Fe, Co, Cr

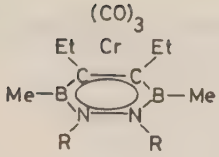
IV



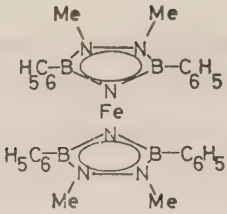
V



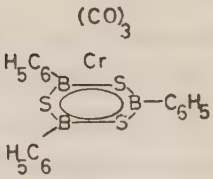
VI, R = CMe_3



VII



VIII



IX

nicht nur zahlreiche Sandwichverbindungen [7], sondern auch einige der verschiedenen Typen von Tripeldeckerkomplexen synthetisiert werden konnten (Tab. 1) [15-22], weitere Beispiele finden sich in Ref. 23).

Tab. 1: Tripeldecker-Komplexe

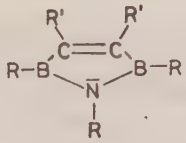
X[15]	XI[16]	XII[17]	XIII[18]	XIV[19]	XV[20]	XVI[21]	XVII[22]
$(CO)_3$	(C_5H_5)	(C_2B_2S)	(C_5H_5)	$(CO)_3$	(C_5H_5)	(C_5H_5)	$(C_5H_5)^+$
Mn	Fe	Co	Fe	Mn	Co	Ni	Ni
(C_2B_2S)	(C_2B_2S)	(C_2B_2S)	(C_3B_2)	(C_4B)	(C_2B_3)	(C_3B_2)	(C_5H_5)
Mn	Fe	Co	Co	Mn	Co	Ni	Ni
$(CO)_3$	(C_5H_5)	(C_2B_2S)	(C_5H_5)	$(CO)_3$	(C_5H_5)	(C_5H_5)	(C_5H_5)
Valenzelektronen:							
30	30	30	30	30	30	33	34

Spektroskopische Untersuchungen und Röntgenstrukturanalysen der Komplexe beweisen, daß in allen Fällen die Boratome an der Metall-Ringbindung beteiligt sind. Die Bindungsverhältnisse in den Komplexen lassen sich mit der π^6/d^{6-8}-Systematik [24] und/oder mit der Clusterbetrachtung[25] beschreiben.

Bedingt durch die Zahl der Bor- und Heteroatome können Borheterocyclen formal als (6 -n) Elektronenakzeptoren betrachtet werden, wobei n die Zahl der vom Ring zur Komplexbildung gelieferten Elektronen bedeutet. In Borazinen sind sechs Elektronen vorhanden, so daß das Metallkomplexfragment keine weiteren Elektronen, sondern nur drei Orbitale anbieten muß. Dies ist beim d^6-$Cr(CO)_3$-Fragment der Fall[2,10].

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuer Bor-Stickstoff-Kohlenstoff-Cyclen, die als Vier- und Sechs-Elektronenliganden den Aufbau von Metallkomplexen ermöglichen.

Von besonderem Interesse ist das 1,2,5-Azadiborolen mit dem C_2B_2N-Gerüst, da es mit dem Borol (C_4B) und - im

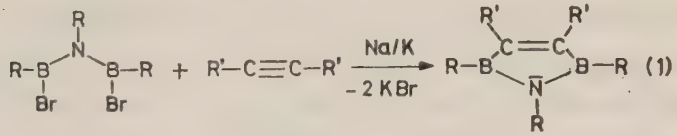


weiteren Sinne - mit dem Thiadiborolen (C_2B_2S) isoelektronisch ist und deshalb mit Übergangsmetallcarbonylen analog reagieren sollte.

II. Beschreibung der Ergebnisse

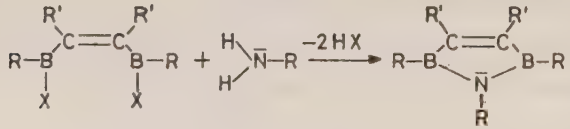
Als Ausgangsmaterialien für das projektierte Molekül bieten sich folgende Vorläufer an:

a) Bor-funktionelle Diborylamine, die durch Reduktion und Addition an Alkine den C_2B_2N-Ring liefern könnten:



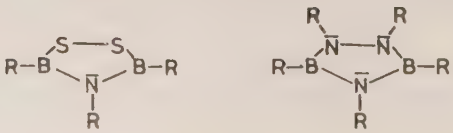
Jedoch sind Versuche in dieser Richtung erfolglos verlaufen [26].

b) Ringschlußreaktionen von Diborylethylenverbindungen:



Diese Möglichkeit erscheint wenig attraktiv wegen der schwierigen Darstellung des benötigten cis-Diborylalkens.

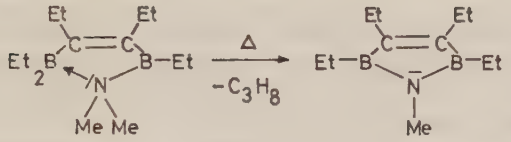
c) Ersatz der S_2 bzw. R_2N_2- Brücke in den Heterocyclen[27-31] 1 und 2 durch eine R'-C=c-R'- Gruppierung, was durch Redox-



1 2

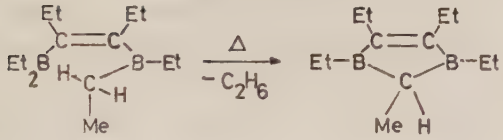
reaktion mit Alkinen oder mit cis- dimetallierten Alkenen gelingen könnte, wenn letztere zugänglich wären.

d) Erfolgversprechend könnte die Thermolyse von Diboryl-alkenen nach Gl. (3) sein, da das Diborolen 5 analog durch



(3)

3 4

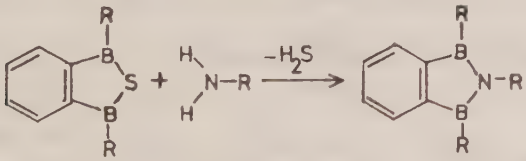


(4)

5

Abspaltung von Alkan gebildet wird (Gl. (4))[32].

e) Als weitere Möglichkeit bietet sich die Umsetzung des C_2B_2S-Ringes mit geeigneten Stickstoffverbindungen an, was im Falle des Benzo-Systems 6 mit Aminen schon gelungen

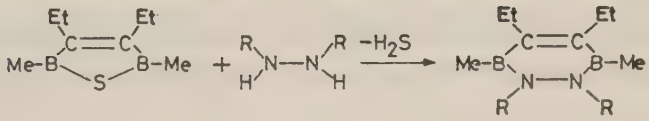


(5)

6

ist [33]. Weiterhin ist bekannt [7c,9], daß Hydrazine mit 7

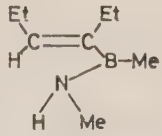
zu 2,3-Diaza-1,4-diborinen 8 reagieren. Umsetzungen mit



(6)

7 8

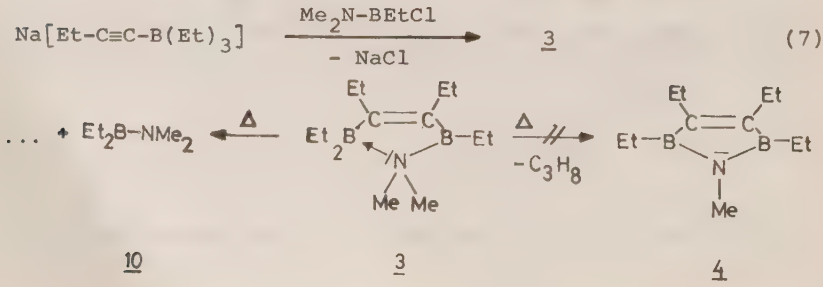
primären Aminen führen unter nicht-stöchiometrischen Bedingungen zur Bildung von Bis(methylamino)-methylboran und 3-(Methylaminomethyl-borylhexen-3 9.



9

II. A 1) Umsetzung von Natriumtriethylalkinylboranat mit Ethyl-(dimethylamino)chlorboran

Durch Reaktion der Titelverbindungen erhält man eine Flüssigkeit, die beim Destillationsversuch Diethyl(dimethylamino)boran in 80 % Ausbeute ergibt. Der Befund ist durch die Reaktionsfolge gemäß Gl. (7) zu erklären, wonach analog

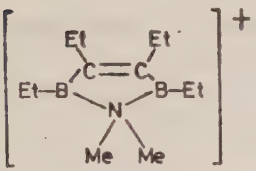


(7)

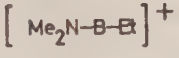
10 3 4

der von B. Binger [32] beschriebenen Umsetzung mit Diethylborchlorid zunächst eine intramolekulare Donor-Akzeptor-Verbindung 3 gebildet wird, die thermisch jedoch nicht Alkan abspaltet und 4 liefert, sondern Diethyl(dimethylamino)boran 10 ergibt. Als weiteres Spaltprodukt sollte über das intermediäre Triethylboriren ein C_4B_2- Carbaboran[34] entstehen, das nicht isoliert werden konnte. Neben dem Aminoboran erhält man in geringer Ausbeute eine bei 100°/15 Torr siedende Flüssigkeit, deren ^{1}H-NMR-Spektrum zwischen 0,5 und 3 ppm zahlreiche Signale aufweist, die auf ein Substanzgemisch hindeuten. Im Massenspektrum dieser Produkte findet man u. a. die in Abb. 1 dargestellten Fragmente, wobei das

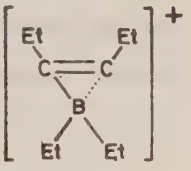
Abb. 1 : Strukturvorschläge für die MS-Fragmente



206(42)



84(100)



151(32)

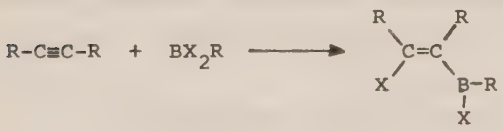
Ion m/e = 206 aus 3 durch Abspaltung einer Ethylgruppe entstanden sein könnte. Ein Triethylborirenylion ist bei m/e = 122 mit 5 % in nicht signifikanter Menge vorhanden (zum Vergleich: 100 % bei 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen).

Dieser Versuch läßt erkennen, daß die Synthese von 4 aus 3 nicht gelingt, weil die N-Methyl- nicht mit der B-Ethylgruppe unter Propanabspaltung reagiert, sondern Diethyl-

(dimethylamino)boran eliminiert wird. Daher konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen auf die Verbesserung der Synthese von Diiodthiadiborolenen, in denen nach erfolgter Methylierung die Substitution des Schwefels durch eine R-N-Gruppe untersucht werden sollte.

II. A 2) Synthese neuer Thiadiborolen-Derivate

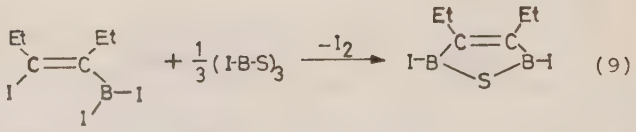
Die Addition von Trihalogenboranen an Alkine gemäß Gl. (8) verläuft mit zunehmender Reaktivität des Halogenborans [35]



(8)

11

weniger stereoselektiv zu cis-Produkten 11, die jedoch Voraussetzung für die Ringschlußreaktion [14] nach Gl. (9) sind:



(9)

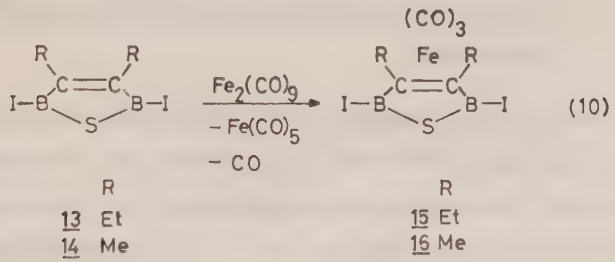
12 13

Das Isomerenverhältnis cis : trans = 2 : 3 der Additionsreaktion von BI_3 an Hexin-3 [7c] läßt daher nur Ausbeuten an 13 von ca. 40 % erwarten.

Variiert man die Versuchsdurchführung, indem man BI_3 und $(IBS)_3$ in siedender Hexan-Lösung vorlegt und das Hexin-3

in Hexan möglichst langsam zutropft, so steigen die Ausbeuten an 13 auf über 70 %, bezogen auf Hexin-3. In Einzelfällen wurden auch bei größeren Ansätzen Ausbeuten über 90 % erzielt. Offenbar wird hier die Reaktion zu Polymeren aus der trans-Konfiguration von 12 teilweise unterdrückt. Vermutlich erfolgt sofort bei der Hexin-Addition die Ringschlußreaktion. Möglicherweise stehen cis- und trans-Alken in einem Gleichgewicht, aus dem die cis-Komponente durch Cyclisierung laufend entfernt wird, während für Polymerbildung des trans-Borylalkens nur eine geringe Konzentration an Reaktionspartnern vorhanden ist.

Führt man nach obigem Verfahren Umsetzungen mit Butin-2, Ethin und Propin durch, so erhält man nur im Falle des Butins das 2,5-Diiod-3,4-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen 14.



R
13 Et
14 Me

R
15 Et
16 Me

Daraus konnte mit $Fe_2(CO)_9$ bei 80° der Komplex 16, der zur analytischen Charakterisierung des empfindlichen 14 herangezogen wurde, dargestellt werden. Da die Reaktion zu 14 aber nur mit 2,2 % Ausbeute, bez. auf eingesetztes Butin-2, verläuft und Umsetzungen in Petroläthern bis 120° auch keine besseren Ergebnisse bringen, wurde die Synthese von

14 nicht weiter verfolgt. Ethin und Propin liefern auf die beschriebene Weise überhaupt keine monomeren Produkte. In Tab. 2 sind zum Vergleich die physikalischen Daten von 13 - 16 wiedergegeben.

Tab. 2 : Physikalische Daten der Verbindungen 13 - 16

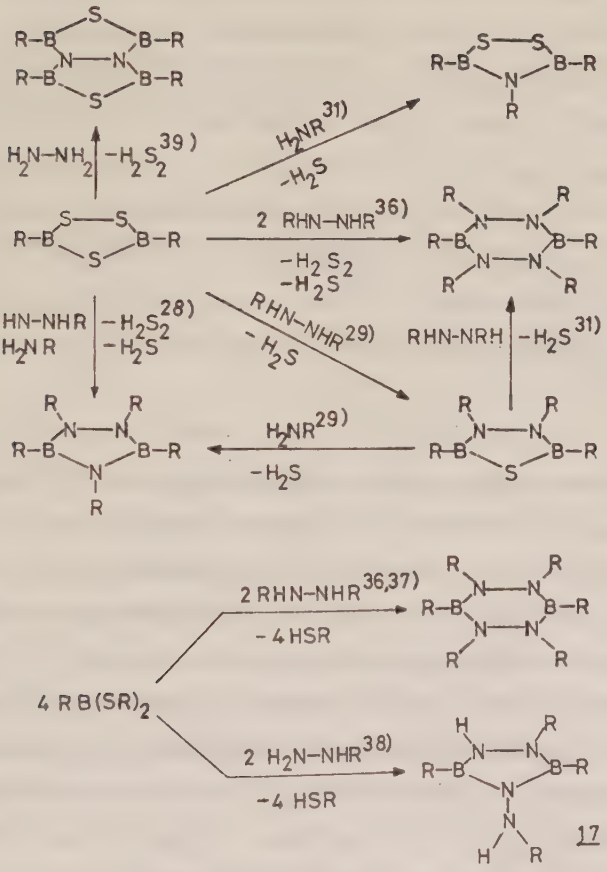
	^{1}H-NMR, δ (ppm)	LM	IR νCO(cm^{-1})	Fp (°C)
13	1,12(T,6); 2,51(Q,4)	$CCl_4/CDCl_3$	(C_2Cl_4)	115-17
14	2,20(S)	CS_2		
15	1,28(T,6); 2,28(M,4)	$CDCl_3$	2066,2013, 2000	96-98
16	2,10(S)	CS_2	2078,2035, 2015	126

II. A 3) Umsetzungen von 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen mit primären Aminen, Disilazan und Distannazan

Die Reaktion von Thioboranen mit wasserstofftragenden Aminen oder Hydrazinen führt unter Abspaltung der entsprechenden Sulfane zu Bor-Stickstoffverbindungen. Erfolgreich wurde dieses Prinzip zur Synthese von Bor-Stickstoff-Schwefel-heterocyclen eingesetzt (Abb. 2) [27-31,36-39].

Allen Reaktionen des Trithiadiborolans gemeinsam ist, daß primäre Amine die Sulfan- und 1,2-Diorganylhydrazine die Disulfanbrücke substituieren. Außerdem ist die Bildung 5-gliedriger Ringe begünstigt [14,28], wie die Umsetzung von Methylhydrazin mit $CH_3B(S\text{-}CH_3)_2$ zum 1,3,4-Triazadiborolidin 17 [38] zeigt. Unsubstituiertes Hydrazin kann zwei Disulfan-

Abb. 2 : Reaktionen von Thioboranen mit Aminen und Hydrazinen



17

brücken ersetzen und Bicyclen bilden [39]. Wird als Reaktionspartner nur primäres Amin angeboten, so entstehen Azadithiadiborolane, z. T. auch andere Produkte wie Borazine und offenkettige Thioborylamine [31].

Wie bereits erwähnt, reagiert C_2B_2S mit überschüssigem Amin unter Ringspaltung. Umsetzungen mit stöchiometrischen Mengen von Methylamin, tert.-Butylamin, Methylammoniumhydrochlorid sowie Anilin ergaben schwer trennbare Produktgemische, aus denen nur im Falle des Anilins als definierte Verbindung das N-Triphenyl-B-trimethylborazin isoliert wurde. Anilin reagiert mit Trithiadiborolan ausschließlich zum Azadithiadiborolidin [31]. Dies weist darauf hin, daß sich das C_2B_2S im Reaktionsverhalten von Thioboranen stark unterscheidet.

Da unter den gewählten Reaktionsbedingungen C_2B_2S unter Zersetzung reagiert, sollten reaktivere Amine eingesetzt werden, die schonendere Bedingungen ermöglichen.

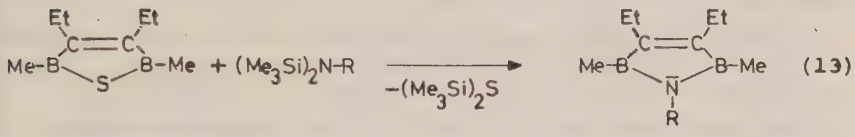
Setzt man C_2B_2S bei RT mit N-Lithiomethylamin in Benzol um, so erhält man ein flüssiges Produktgemisch, in dem ^{1}H-NMR- und massenspektroskopisch das gesuchte C_2B_2N sowie Hexamethylborazin gefunden werden. Außerdem erhält man einen weißen, lithiumhaltigen Niederschlag und im flüssigen Produkt mikrokristalline Verunreinigungen, vermutlich Hydrogenammoniumsulfide [31b]. Daher kann die Reaktionsgleichung (11) nur einen Teil des Geschehens wiedergeben:

$$C_2B_2S + LiHNMe \xrightarrow[-LiSH]{} C_2B_2N + (Me\text{-}B\text{-}N\text{-}Me)_3 + \ldots \quad (11)$$

Da das projektierte C_2B_2N als cyclisches Diborylamin aufgefaßt werden kann, lag es nahe, eine zu Gl. (12) analoge Umsetzung zu versuchen [40].

$$R\text{-}BBr_2 + (Me_3Si)_3N \longrightarrow (RBrB)_2N\text{-}SiMe_3 + 2\ Me_3SiBr \qquad (12)$$

Diese Umsetzung sollte begünstigt sein, weil die vom Silazan zu spaltenden B-Br bzw. B-S Bindungen mit 87 [41] bzw.

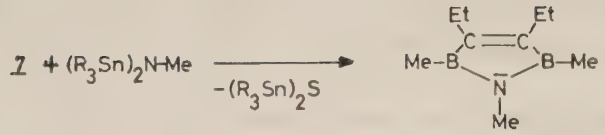


(13)

7 R = $Si(Me)_3$, Me 18, R = Me

81 Kcal/Mol [45] von vergleichbarer Stärke sind. Mit R = $SiMe_3$ findet in Benzol weder bei RT noch unter Rückflußbedingungen eine Reaktion, im Falle von R = Me jedoch bei RT in CCl_4 eine langsame Umsetzung zum gesuchten 3,4-Diethyl-1,2,5-trimethyl-1,2,5-azadiborolen 18 statt. Man erhält allerdings destillativ schwer trennbare Gemische, die wegen des gebildeten Hexamethyldisilthians unangenehm zu handhaben sind. Außerdem ist überschüssiges Silazan destillativ schlecht zu entfernen.

Um zu besser trennbaren Produkten zu gelangen, wurde die Reaktion von C_2B_2S mit Stannazan untersucht:



(14)

R= Me, n-Butyl

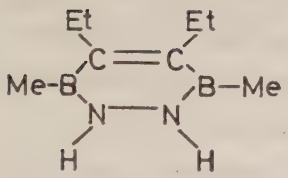
18

Die im Vergleich zu Silylaminen um ca. 28 Kcal/Mol[42] schwächere Sn-N Bindung bewirkt, daß die Umsetzung bei RT stark exotherm verläuft. Im Falle R = CH_3 werden keine merklichen Mengen an Nebenprodukten gebildet, nur ist das entstehende Hexamethyldistannthian auf destillativem Wege nicht völlig abtrennbar. Mit R = n-Bu sinken die Ausbeuten auf ca. 30 %, wobei das erhaltene Azadiborolen im ^{1}H-NMR Spektrum einen breiten Untergrund von Alkylsignalen zeigt. Wahrscheinlich findet in einer Nebenreaktion Übertragung von n-Butylgruppen auf das C_2B_2S statt, weshalb diese Umsetzung keine praktischen Vorteile bietet. Wie im experimentellen Teil ausführlich beschrieben wird, enthält die erste Fraktion des nach Gl. (14) dargestellten 18 als Verunreinigung das aus der Methylierung des Diiodthiadiborolens stammende $(CH_3)_3SnI$, die 2. Frakt. $[(CH_3)_3Sn]_2S$. Mit $AsCl_3$ bzw. $FeCl_2$ können diese Beimengungen in leichtflüchtiges $(CH_3)_3SnCl$ und schwerlösliches AsI_3 bzw. FeS umgewandelt und abgetrennt werden.

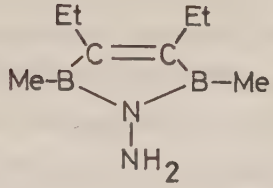
II. B Darstellung des 2,3-Diaza-1,4-diborins

R. Full erhielt aus Methylhydrazinen und 7 N-substituierte 2,3-Diaza-1,4-diborine [7c]. Bei der Reaktion (15) mit wasserfreiem Hydrazin sind theoretisch die Produkte 19 - 22 möglich. Von diesen entsteht jedoch nur 19 in 64 % Ausbeute.

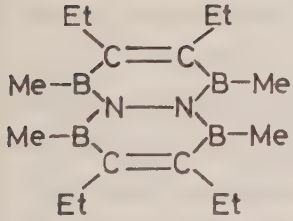
$$7 + H_2N\text{-}NH_2 \xrightarrow[-\ H_2S]{} 19 \qquad (15)$$



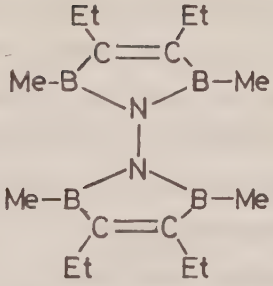
19



20



21



22

Die thermische Umsetzung von 19 mit C_2B_2S, die unter H_2S-Entwicklung 21 liefern könnte, ergibt geringe Mengen eines bei 80-100°/0,1 Torr siedenden Produktgemischs, in dessen Massenspektrum der Molpeak für 21 in allerdings sehr geringer Intensität erhalten wurde.

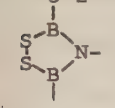
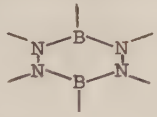
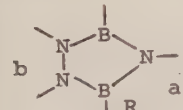
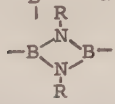
II.C Spektroskopische Untersuchungen der C_2B_2N- und $C_2B_2N_2$-Heterocyclen

II.C 1) ^1H- und ^{11}B-NMR-Spektren

In Tab. 3 sind die δ^1H- und $\delta^{11}B$-Werte von C_2B_2N und $C_2B_2N_2$ sowie einiger Vergleichssubstanzen aufgeführt. Man erkennt, daß das C_2B_2N mit einem Verhältnis B : N = 2 : 1 den Diborylaminen entsprechende chemische Verschiebungen aufweist, während das $C_2B_2N_2$ gut mit den bereits bekannten N-substituierten Vertretern sowie anderen B-N-Heterocyclen mit einem Verhältnis B : N $\leq$ 1 : 1 korreliert.

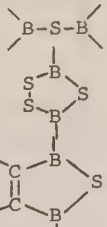
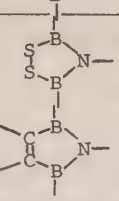
Man findet für das C_2B_2N eine chemische Verschiebung $\delta\ ^{11}B$ = 55,6 ppm (in Benzol: 54,9 ppm), die 2,9 ppm kleiner ist als die des nicht-cyclischen Diborylamins $(Me_2B)_2NMe$ [44] (s. Tab. 3). Die Vinylgruppe kann durch π-Rückbindung zur elektronischen Absättigung von trigonal-planaren Borverbindungen beitragen [43]; der Ersatz von Alkylresten oder S-S-Brücken durch eine C=C- Gruppe bewirkt gewöhnlich Abschirmungen von $\approx$ 5-10 ppm (s. Tab. 4). Offensichtlich ist der beobachtete Abschirmungsgewinn von 2,9 ppm (bzw. Verlust von ca. 1,5 ppm beim Vergleich mit dem - dimeren - Azadithiadiborolidin) etwas geringer als zu erwarten. Als mögliche

Tab. 3 : $\delta^{1}H$- und $\delta^{11}B$-NMR-Daten (ppm) von C_2B_2N und $C_2B_2N_2$ sowie einiger Vergleichssubstanzen (Standard TMS bzw. $BF_3 \cdot OEt_2$)

Verbindung	N-CH_3 (N-H)	-CH_2	-CH_3	B-CH_3	$\delta^{11}B$	LM	Ref.
$(C_2H_5-C)_2B_2(CH_3)_2NCH_3$ 18	2,57	2,07	0,87	0,52	55,6	CCl_4	
$(CH_3)_2B]_2N-CH_3$	2,91	-	-	0,60	58,5	CH_2Cl_2	44)
 a)	3,07	-	-	0,79	54,2	"	31b)
	3,11			0,81	53,7		
$(C_2H_5-C)_2B_2(CH_3)_2S$ 7	-	2,30	0,87	0,99	66,0	CCl_4	14)
$(C_2H_5-C)_2B_2(CH_3)_2N_2H_2$ 19	6,8 (N-H)	2,48	1,00	0,42	33,9	CCl_4	
$(C_2H_5-C)_2B_2(CH_3)_2N_2H(CH_3)$ [b] 23	3,30	2,36	0,94	0,40	33,7	CCl_4	7c)
	6,23 (N-H)			0,50			
$(C_2H_5-C)_2B_2(CH_3)_2N_2(CH_3)_2$ [c] 24	2,95	2,69	1,21	0,75	35,2	CCl_4	9)
 a)	2,72	-	-	0,1	32,2	CH_2Cl_2	36)
$(CH_3B-N-H)_3$ d)	4,63 (N-H)	-	-	0,27	34,8	CCl_4	47)
 a)	2,80(a)	-	-	0,32	31,3	CH_2Cl_2	28)
b a	3,00(b)	-	-				
 a,e)	-	-	-	n.a.	38,5	n.a.	48)

a) nicht gezeichnete Substituenten = CH_3
b) 23 = 5,6-Diethyl-1,2,4-trimethyl-2,3-diaza-1,4-diborin
c) 24 = 5,6-Diethyl-1,2,3,4-tetramethyl-2,3-diaza-1,4-diborin
d) Trimethylborazin
e) R = tert.-Butyl

Tab. 4 : Einfluß der Vinylgruppe auf δ^{11}B-NMR-Verschiebungen einiger Verbindungen

Verbindung a)	δ^{11}B(ppm)	$\Delta\delta^{11}$B	LM	Ref.
	44,6	+ 4,9	CH_2Cl_2	51)
	39,7			52) 46)
 7	78,7 70,6 66,0	+ 12,7 + 4,6	CS_2 $CDCl_3$ CCl_4	49) 50) 14)
	54,2 53,7 55,6	≈ - 1,5	CH_2Cl_2 CCl_4	31b)

a) nicht gekennzeichnete Substituenten = CH_3

Ursache kommt die in einem planaren C_2B_2N- Ring sicherlich vorhandene Ringspannung in Frage, da statt des normalen Bindungswinkels von ≈ 120° für jedes sp^2- Atom in einem 5-Ring im Durchschnitt nur 108° möglich sind. Es ist bekannt[54], daß die δ^{11}B-Daten einiger gespannter 5-gliedriger Boracyclen um 5-6 ppm höher liegen als die der größeren Analoga. Auch das Diazadiboretidin [48] (Tab. 3) folgt diesem Trend.

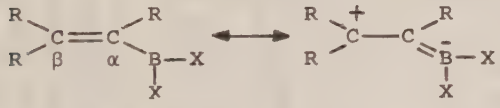
Im Gegensatz zum S_2B_2N-Ring werden für C_2B_2N bis -63°C keine ^{1}H-NMR-spektroskopischen Hinweise auf Dimerisierung gefunden.

II. C 2) ^{13}C-NMR-Spektren

Obwohl die bisher bekannten [55-66 u.a.] ^{13}C-NMR-Daten von borgebundenem Kohlenstoff noch nicht sehr umfangreich sind, lassen sich schon einige allgemeine Aussagen treffen:

1) Die δ ^{13}C- Werte von an sp^2-Boratomen gebundenen Methylgruppen korrelieren nahezu linear [65] mit den δ^{11}B-Werten der untersuchten Verbindungen vom Typ CH_3-BXY (X,Y = R, OR, NR_2, SR, SeR), d. h., daß in diesen Fällen sowohl ^{13}C- wie ^{11}B-Daten direkte Rückschlüsse auf die Elektronendichte am Bor erlauben.

2) In Alkenylboranen ist durch mesomere Wechselwirkungen das



C_β-Atom um bis zu 20 ppm stärker entschirmt [57,58,61,62,63] als C_α. Erwartungsbereich ist für C_α ≈ 130-35 ppm und für C_β ≈ 150-160 ppm.

In Tab. 5 werden die δ^{13}C-Werte von C_2B_2N und $C_2B_2N_2$ sowie geeigneter Vergleichssubstanzen angegeben. An dieser Stelle muß bemerkt werden, daß wegen der verschiedenen Lösungsmittel, der Umrechnung der verwendeten Standards auf TMS [53] und des

Tab. 5 : δ ^{13}C-NMR-Daten einiger Borverbindungen (Angabe in ppm bez. auf TMS, berechnet[a] aus internem bzw. externem Standard)

Verbindungen	C=C[b] β α B	N-CH_3	CH_2[c]	CH_3[c]	B-CH_3[b] (B-CH_2)	LM	int/ext. Standard	Ref.
$(C_2H_5\text{-}C)_2B_2(CH_3)_2NCH_3$ 18	156,2	29,1	21,0	14,6	0,9	$CDCl_3$	int.$CDCl_3$[d]	
$(C_2H_5\text{-}C)_2B_2(CH_3)_2N_2H_2$ 19	158,0	-	24,6	15,9	0,5	-	int.C_6H_6[e]	
$(C_2H_5\text{-}C)_2B_2(CH_3)_2S$ 7	175,2	-	24,0	15,5	8,9	-	ext.C_6H_6[f]	
$C_6H_4\text{-}B_2(CH_3)_2S$ [g]	151,0	-	-	-	6,0	$CDCl_3$		66)
$B(C_2H_5)_3$	-	-	-	8,2	19,7 (B-CH_2)	C_6D_6	int.C_6D_6	58)
$B(CH_3)_3$	-	-	-	-	13,7	C_6D_6	int.C_6D_6	58)
$B(CH{=}CH_2)_3$	Cα 141,5 Cβ 137,9	-	-	-	-	C_6D_6	int.C_6D_6	58)
$H_2C{=}C(H)B(OR')_2$ i)	Cα≈127,8[h] Cβ 135,5	-	-	-	-	C_6D_6	int.C_6D_6	63)
R'(H)C=C(H)BR_2 i)	Cα 134,6 Cβ 155,2	-	-	-	-	C_6D_6	int.C_6D_6	63)

a) δ $^{13}C_{CDCl_3}$ = 76,9 ppm,[53] δ $^{13}C_{C_6H_6}$ = 128,7 ppm, δ $^{13}C_{CS_2}$ = 192,8ppm[67]

b) B-C Signale erscheinen verbreitert und mit geringer Intensität

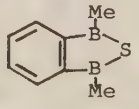
c) Identifizierung bei C_2B_2N bzw. $C_2B_2N_2$ durch Off-Resonance-Spektren

d) 50%ige Lösung, 10 mm Rohr, RT, Gerät Varian CFT 20

e) reine Substanz, 5 mm Rohr, 70°C, Gerät Varian XL 100, ^{19}F ext. Lock

f) reine Substanz, 12 mm Rohr, RT, Gerät Varian XL 100

g)



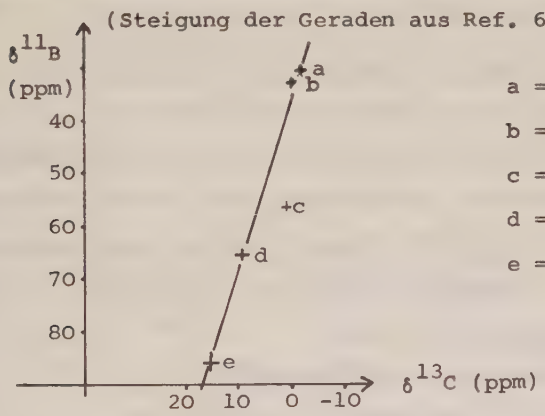
h) Überlagerung mit dem LM

i) R' = n-Butyl
R = $-CH(CH_3)CH(CH_3)_2$

geringen Umfangs der zugänglichen experimentellen Daten kleine Effekte nicht diskutiert werden können. So ist zu den Signallagen der olefinischen Ethylgruppen nur festzustellen, daß sie im Erwartungsbereich liegen.

Die Bormethylgruppen der B-N-Heterocyclen sind deutlich stärker abgeschirmt als die der Thiadiborolene und der Boralkyle. Daraus ist wegen der erwähnten linearen Beziehung zwischen $\delta\,^{13}C$ von B-CH_3-Signalen und der zugehörigen $\delta\,^{11}B$-Daten auf relativ stark abgesättigte Boratome in den Stickstoffringen zu schließen. In Abb. 3 wurden C_2B_2N und $C_2B_2N_2$

Abb. 3 : Korrelation zwischen $\delta^{13}C$- und $\delta^{11}B$-Daten (Steigung der Geraden aus Ref. 65))*



a = CH_3-$B(OCH_3)_2$
b = 19 ($C_2B_2N_2$)
c = 18 (C_2B_2N)
d = 7 (C_2B_2S)
e = $B(CH_3)_3$

*) Vorzeichnen der $\delta^{13}C$-Skala umgekehrt wie in Ref. 65)

sowie einige Vergleichsverbindungen in ein entsprechendes Diagramm eingetragen. Man sieht, daß die Werte für C_2B_2S und $C_2B_2N_2$ im Gegensatz zu dem des C_2B_2N auf der Geraden liegen. Bei 18 träfe dies nur dann zu, wenn die Bor-Atome im ^{11}B-NMR-Spektrum deutlich stärker abgesättigt wären. Als alternative Erklärung kommt ein zu kleiner $\delta^{13}C$-Wert in Frage;

allerdings würde man dann für 19 einen ähnlichen Effekt erwarten. Ferner wurde bereits festgestellt, daß der δ^{11}B-Wert von 18 etwas groß erscheint.

Die Olefinbrücke der untersuchten Boracyclen erscheint zwischen 150 und 160 ppm. Darin dokumentiert sich die π-Wechselwirkung mit den Boratomen in einer Größenordnung wie in offenkettigen Vinylboranen. Dieser Effekt ist beim C_2B_2S-System (175,2 ppm) in auffälliger Weise verstärkt.

II. C 3) IR-Spektren

Die Bandenlagen der Streckschwingungen von C=C- bzw. B-N-Bindungen lassen Rückschlüsse auf die Bindungsstärke zu [69]. Eine verstärkte Delokalisierung von π-Elektronendichte in das leere p-Orbital des sp^2-hybridisierten Bors führt in Bis(dihaloboryl)ethylenen zur Schwächung der C=CH Doppelbindung [68]. Die zunehmende Beanspruchung des freien Elektronenpaars des Stickstoffs erhöht dagegen die B-N Bindungsordnung. Zur Zuordnung der Gruppenfrequenzen der Verbindungen sind mehrere Gesichtspunkte hilfreich:

- Vergleich mit bekannten Verbindungen;
- Vergleich von IR- und Raman-Spektren (wobei hier angenommen wird, daß C_2B_2N, $C_2B_2N_2$ und C_2B_2S C_{2v} - Symmetrie besitzen);
- Schwingungen, an denen das Bor beteiligt ist, haben einen 10-30 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschobenen Begleiter, der auf das ^{10}B-Isotop zurückzuführen ist;
- Schwingungen zwischen Bindungspartnern unterschiedlicher

Elektronegativität erscheinen gewöhnlich intensiv;

- Bei der Komplexbildung mit Übergangsmetallen werden in erster Linie die Gerüstschwingungen betroffen, sie erscheinen bei niedrigeren Wellenzahlen [70].

Leider ist die Anwendbarkeit dieser Kriterien in den vorliegenden Fällen stark eingeschränkt, da im interessierenden Bereich 1000-1600 cm^{-1} neben den Gerüst- auch Deformationsschwingungen in großer Zahl erwartet werden müssen. Daneben ist es ohnehin problematisch, in kleinen Cyclen

Tab. 6 : ν N-H Valenzschwingungen von $C_2B_2N_2$ und einigen Vergleichsverbindungen [cm^{-1}]

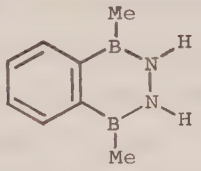
$C_2B_2N_2$	$C_2B_2N_2(H,CH_3)$ [7c]	$(CH_3BNH)_3$ [71]	Benzo-$C_2B_2N_2$ [72]
3442 a) 3420 b) 3413 b) 3395 b) sh	3418 c)	3440	3438 c,d)

a) in CCl_4

b) erstarrte Schmelze

c) in C_2Cl_4

d)



einzelne Absorptionen als isolierte Gruppenschwingungen zu betrachten, da hier mit starken Kopplungen im System zu rechnen ist. Dies gilt in besonderem Maße für methylsubstituierte Aminoborane und Borazine, was zu gegensätzlichen Interpretationen ihrer Spektren geführt hat [69]. Die im

folgenden getroffenen Zuordnungen gelten daher vor dem Hintergrund der obigen Einschränkungen, z. B. ist mit ν B-N eine Schwingung mit vorwiegend B-N Charakter gemeint.

Die ν N-H (Tab. 6) und ν C-H Schwingungen (Spektrenanhang) liegen im Erwartungsbereich. Die C=C Streckschwingung von Diborylethylenen tritt zwischen 1525(Tetraethyl-N-methyl - diborolen) [32] und 1608 cm^{-1} (Bis-difluoroboryl-ethylen) [68] auf, wobei + M- Substituenten am Bor eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen bewirken. Verwechslungen sind kaum möglich, da im in Frage kommenden Bereich keine weiteren starken Absorptionen zu erwarten sind.

Beim C_2B_2N findet man ν C=C bei 1581 cm^{-1}, was gegenüber dem C_2B_2S (1538 cm^{-1}) [7c] auf eine deutliche Zunahme der C=C und somit Abnahme der B-C= Bindungsordnung hinweist. Im Gegensatz zum C_2B_2N sind die C=C Banden beim C_2B_2S bzw. $C_2B_2N_2$ und $B(C_2H_3)_3$ [73] (Tab. 7) aufgespalten bzw. weisen Schultern auf. Hier könnten sich Kopplungseinflüsse bemerkbar machen, die im Falle des $C_2B_2N_2$ dazu führen, daß Schulter und Hauptbande im IR- und Raman-Spektrum vertauscht sind.

Mit einiger Sicherheit kann man die in allen Spektren vorhandene, zum Teil zwei Schultern aufweisende Bande bei 1450 cm^{-1} den δ C-H Schwingungen der Alkylgruppen zuschreiben. Zwischen 1500 und 1300 cm^{-1} liegt der Erwartungsbereich für die ν B-N Schwingungen von Borazinen und Aminoboranen [69]. Die getroffene Zuordnung beim $C_2B_2N_2$ (1413, 1351 cm^{-1}) zeigt Ähnlichkeit mit den Borazinen [75].

Im C_2B_2N liegen die in Frage kommenden Schwingungen, die sich durch außerordentliche Intensität auszeichnen,

ab. 7 : Vergleich der IR- und Raman-Spektren [cm^{-1}] von C_2B_2N, $C_2B_2N_2$, C_2B_2S, Hexamethylborazin [74,75] $(CH_3B\text{-}N\text{-}CH_3)_3$ und Tri(vinyl)boran

chwingung	a) (C_2B_2N) 18	b) $(C_2B_2N_2)$ 19	c) (C_2B_2S) 7	d) $(CH_3B\text{-}N\text{-}CH_3)_3$	73b) $B(CH{=}CH_2)_3$
R ν C=C	1581 m[f]	1563 st	1561 m		1606 sh
		1548 sh	1538 st		1598 st
ν C=C	1577 est	1570 ssw	1563 s		1600 es
		1541 st	1538 sst		1591 es
R δ CH	1469 m	1478 sh	1470 sh		
	1460 m	1465 sh	1465 sh		
	1444 m	1455 m	1456 s		
δ CH	1451 s	1476 m	1455 s		
	1440 sh	1460 m			
		1455 sw			
R νas BN	1348 est	1413 m		1451 sst	
				1401 sst	
νas BN	1350 m	1422 st			
R νs BN	1318 sst	1344 m		1323 w	
νs BN	1312 st	1351 est			
R νas B-C=			1305 sst		1187 ms(ν_s)
			1325 sh		1199 ssw(ν_s)
ν_{as}B-C=			1308 m		
R νas B-C	1094 st	1088 st	1117 st	g)	
νas B-C	1095 ssw	1085 ssw	1110 ssw		
R νs B-C	1060 m	1051 m	1073 st		
	1052 sh				
ν_s B-C	1045 sst	1051 st	1068 st		
	1059 sh	1077 sh			

Schwingung	a) (C_2B_2N)18	b) $(C_2B_2N_2)$19	c) (C_2B_2S)7	d) $(CH_3B\text{-}N\text{-}CH_3)_3$	73b $B(CH=CH_2)_3$
IR ϱ B-CH_3	858 st	879 st 893 sh	890 st 895 sh	880 st 894 sh	
R ϱ B-CH_3	860 sw	898 sw	895 ssw		

a) IR in CCl_4 und C_2Cl_4, Raman in $CHCl_3$

b) IR und Raman von erstarrter Schmelze

c) IR und Raman in CCl_4

d) IR in CS_2/CCl_4, Zuordnung der ν BN nach Ref. 75)

e) nach Ref. 73a) verschiedene Konformere im festen bzw. flüssigen und gasförmigen Zustand, angegebene Werte vom flüssigen $B(C_2H_3)_3$ 73b)

f) verwendete Abkürzungen:

st = stark

sw = schwach

sh = Schulter

s = sehr

m = mittelstark

e = extrem

g) νas, νs B-C in $(Me_2B)_2S$ 1140, 1084 cm^{-1} 79)

zwischen 1310 und 1350 cm^{-1}; daraus sollten, wie schon erwähnt, keine zu weitgehenden Schlüsse gezogen werden. Die niederfrequente Verschiebung als Indiz für einen gegenüber Borazinen und Diazadiborinen verminderten B-N π-Anteil stimmt jedoch gut mit den NMR-spektroskopischen Befunden überein und entspricht bei einem Verhältnis B : N = 2 : 1 auch der Erwartung.

Über die Lage der B-C= Schwingung, die zweifellos von Interesse ist, gibt es zur Zeit nur vage Hinweise; sie sollte oberhalb des entsprechenden Wertes vom $B(C_2H_3)_3$ liegen (1092 [73a] oder 1187 cm^{-1} [73b]) und intensiv sein. Beim C_2B_2S könnte eine starke Absorption bei 1305 cm^{-1} in Frage kommen; ein sehr hoher Wert, von dem man vermuten müßte, daß er durch Kopplungseinflüsse zu hohen Wellenzahlen verschoben erscheint.

Der Zuordnung für ν B-C = 860 (880 cm^{-1})[76] in $[CH_3\text{-}B\text{-}N\text{-}CH_3]_3$ widersprechen neuere Arbeiten [74]. R. Full hat für das C_2B_2S zwei Banden bei 1117 und 1073 cm^{-1} zugeordnet[7c]. Die Intensitäten der IR- und Raman-Spektren in diesem Bereich lassen auch für das C_2B_2N und das $C_2B_2N_2$ eine solche Interpretation zu, allerdings finden hier sicher Überlagerungen mit den C-H Kippschwingungen der Alkylreste statt. Die starke IR-Absorption bei 850-890 cm^{-1} ist wahrscheinlich der B-C Deformationsschwingung zuzuordnen.

Nachzutragen bleibt, daß IR- und Raman-Spektren von C_2B_2N in Substanz breite, besonders im ν B-N Bereich schlecht aufgelöste Banden zeigen, was auf Assoziation in der flüssigen Phase schließen läßt. Die kurzwellig verschobenen

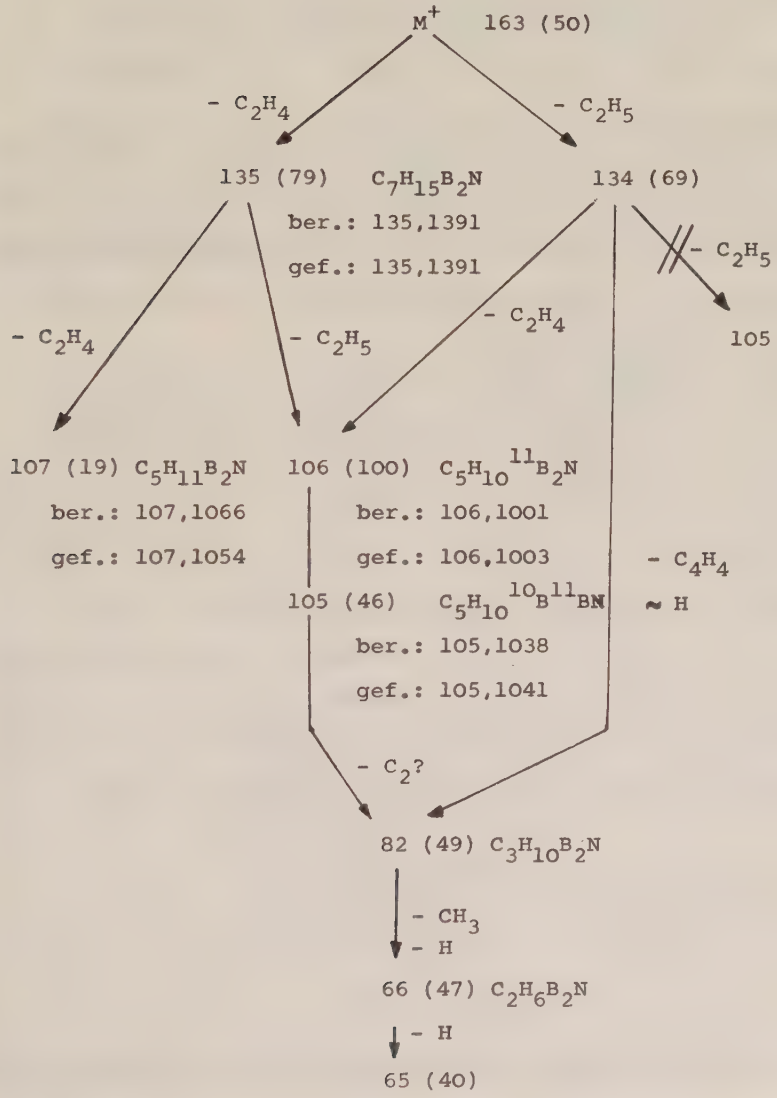
Frequenzen von ν C=C (IR: 1614 cm^{-1}, R: 1617 cm^{-1}) weisen ebenfalls in diese Richtung, wenn man annimmt, daß intermolekulare Wechselwirkungen das Bor weiter absättigen und so den Elektronenzug auf die Olefinbrücke vermindern.

II. C 4) Massenspektren

Im MS zeigt C_2B_2S den bevorzugten Zerfallsweg unter Spaltung einer B-S- und einer C-B- Bindung in ein Boracyclopropenylion an [7c], das dann noch den Bor-Substituenten verliert. Zwar sind im Spektrum von C_2B_2N analoge Bruchstücke bei m/e = 108 bzw. 93 vorhanden, jedoch nicht in signifikanter Intensität. Wie massenspektroskopische Vergleiche zwischen B-S- und B-N- bzw. B-O- Heterocyclen gezeigt haben, besteht der wesentliche Unterschied zwischen diesen Verbindungen darin, daß die B-S Bindung bevorzugt gespalten wird, während im anderen Fall die Fragmente mit B-N bzw. B-O am stabilsten sind [77,78].

Dem entspricht das Fragmentierungsverhalten des C_2B_2N, denn die bevorzugten Abbauprodukte bei m/e = 135,134 und 106 entstehen durch den Verlust von Ethyl und Ethylen. Durch hochauflösende Massenspektrometrie wurden die Massen 135 $(C_7H_{15}B_2N)^+$ und 106 $(C_5H_{10}B_2N)^+$ bestimmt; das zu erwartende Isotopenverhältnis 134 : 135 $\approx$ 1 : 2 stimmt nicht, da die beiden Signale verschiedenen Fragmenten ($\{M-C_2H_4\}^+$ bzw. $\{M-C_2H_5\}^+$) zuzuordnen sind. Die bei m/e = 148 $(M-CH_3)^+$ bzw. 120 $(M-CH_3-C_2H_4)^+$ vorhandenen Signale lassen sich als Methylverlust der um 15 Einheiten schwereren Spezies interpretieren.

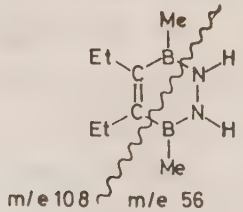
Abb. 4 : Zerfallsweg des C_2B_2N im Massenspektrum
(rel. Intensitäten in Klammern)



Bemerkenswert ist weiterhin, daß es nicht zur Abspaltung zweier Ethylgruppen kommt, denn m/e = 105 entspricht der Zusammensetzung $C_5H_{10}{}^{10}B^{11}BN$, was ebenfalls durch hochauflösende Massenspektrometrie gesichert wurde (Abb. 4).

Hierdurch wird es möglich, für das Ion mit m/e = 82, das offenbar zwei Boratome enthält, einen Entstehungsmechanismus vorzuschlagen, da der mit einer Wasserstoffverschiebung verbundene Prozeß $M^+ \xrightarrow[\sim H]{-C_2H_5} 134 \xrightarrow{-C_4H_4} 82$ einleuchtender ist als die Abspaltung von C_2 aus 106. Die bei m/e ≈ 65 und m/e > 50 intensiv vorhandenen Signalgruppen können durch Verlust von Methylgruppen sowie Wasserstoff aus 82 hervorgegangen sein.

Im MS des $C_2B_2N_2$ finden sich Signalgruppen bei m/e = 108, 94, 82, 66, 55, deren Intensitätsverhältnisse nicht dem Muster von Fragmenten mit einem oder zwei Boratomen entsprechen. Die nächstliegende Erklärung ist eine Überlagerung verschiedener Spezies, die aus unterschiedlichen Zerfallswegen stammen können. Man beobachtet nämlich einerseits bei m/e = 149, 135, 107, 66 Bruchstücke, die wahrscheinlich wie beim C_2B_2N durch Verlust von CH_3, C_2H_5, C_2H_4, C_6H_{10} entstehen, andererseits aber auch bei m/e = 108, 93, 56 überlagernde Signale, die aus einer Fragmentierung gemäß:

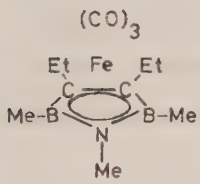


zu erklären sind. Die Massenspektren der N-methylsubstituierten

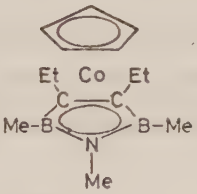
Homologen [7c] lassen sich ebenfalls auf dieser Basis interpretieren.

II.D Synthese von Azadiborolen- und Diazadiborin-Metallkomplexen

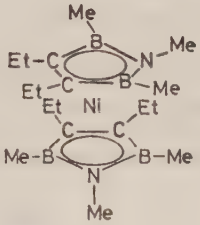
Die photochemische bzw. thermische Umsetzung von C_2B_2N mit $Fe(CO)_5$ bzw. $(C_5H_5)Co(CO)_2$, $Ni(CO)_4$ und $Co_2(CO)_8$ liefert die luftempfindlichen Komplexe XX - XXIII, für die analoge



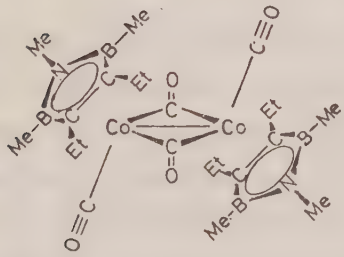
XX



XXI



XXII



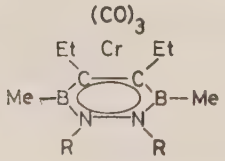
XXIII

Verbindungen des C_2B_2S und anderer π^4- Liganden existieren [81].

Dabei sind Bildungstendenz und Stabilität von XX - XXII geringer als die der entsprechenden C_2B_2S- Komplexe, ablesbar etwa an den mit 20-30 % (bez. auf den Liganden) wesentlich geringeren Ausbeuten und den erforderlichen drastischeren Reaktionsbedingungen (Tab. 8).

Dagegen scheint die Verbindung XXIII stabiler zu sein als das C_2B_2S- Analogon, da sie sich im Unterschied zu letzterem chromatographieren läßt. Ebenso weisen einige spektroskopische Eigenschaften auf größere Beständigkeit hin. Die Komplexe lösen sich gut in polaren und unpolaren LM; die Löslichkeit der festen Komplexe XXII und XXIII ist in Hexan etwas geringer.

Zur Synthese von XXIV erhitzt man $C_2B_2N_2$ und $Cr(CO)_3$-$(CH_3CN)_3$ bei 10 Torr auf 80°, um das entstehende Acetonitril zu entfernen. Analog wurden einige Borazinchromtricarbonyle[2,10]



XXIV R = H

XXV R = Me

und von R. Full [9] das N,N'- Dimethylderivat (XXV) dargestellt. XXIV ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern gut bis sehr gut, in Alkanen und unpolaren Chlorkohlenwasserstoffen kaum löslich. Beim Sublimieren tritt Zerfall ein, andererseits ist die thermische Stabilität (Fp.: 221°, langs. Zersetzung; XXV: 111-112°) beachtlich. An Luft ist XXIV kurze Zeit stabil.

Tab. 8 : Chemische und physikalische Eigenschaften von XX - XXIV sowie der analogen Thiadiborolen-Komplexe

Verbindung	Kp/Sub °C/Torr	Fp (°C)	Reakt.temp. (°C)	Reakt.dauer	Ausb. (%)	Farbe
$(C_2B_2N)\cdot Fe(CO)_3$ XX	50 /0,01	öl	RT	6 h,hν	21	gelb-orange
$(C_2B_2S)\cdot Fe(CO)_3$ V [7a)]	35 /0,02	23-25	60 [a)]	10 min	62	gelb-orange
$(C_2B_2N)\cdot Co(C_5H_5)$ XXI	80 /0,01	öl	120	3 d	42	rot
$(C_2B_2S)\cdot Co(C_5H_5)$ [7c)]	55 /0,01	66-68	RT	2 h	77	burgunderrot
$(C_2B_2N)_2Ni$ XXII	120/0,01 (Z)	167° (Z)	60	3 h	48	gelb
$(C_2B_2S)_2Ni$ [7b)]	100°/0,02	127°(Z)	67 [b)]	30 min	64	orange
$[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ XXIII	80°/0,01 (Z)	c)	RT	3 h	25	rot
$[(C_2B_2S)Co(CO)_2]_2$ [82)]	(Z)	126-28(Z)	RT	3 h		rot
$(C_2B_2N_2)\cdot Cr(CO)_3$ XXIV	145/0,001 (Z)	221 (Z)	80	30 min	85	rot
$(C_2B_2N_2(CH_3)_2)\cdot Cr(CO)_3$ [9)]	120/0,03	111-2	90-100	100 min	52,5	rot

a) Umsetzung mit $Fe_2(CO)_9$

b) Umsetzung von $(C_2B_2S)Ni(CO)_2$ mit (C_2B_2S)

c) erste Veränderung ab 90°, Zers. sichtbar ab 145°

II. E Spektroskopische Untersuchungen

II. E.1) NMR-Spektren

In Tab. 9 sind die NMR-Daten der dargestellten Komplexe sowie einiger Vergleichssubstanzen wiedergegeben. Die auffälligsten Veränderungen weisen dabei die ^{11}B-NMR-Spektren auf, da das Bor Akzeptoreigenschaften hat und durch die Koordination an ein Metallkomplex-Fragment stark abgesättigt wird. Die Größe dieses Effekts hängt von dem Donorvermögen des Metallkomplex-Fragments sowie von dem Elektronenbedarf des unkomplexierten Ringes ab [83].

Aus den Hochfeldverschiebungen $\Delta\delta\ ^{11}B \approx 28\text{-}34$ ppm geht hervor, daß das Bor auch im C_2B_2N an der Metall-Ringbindung teilnimmt, und zwar ist die Abschirmung von der gleichen Größenordnung wie im Thiadiborolen. Das ist unerwartet, denn die Lewis-Acidität des C_2B_2S-Systems sollte deutlich größer als die des Azadiborolens sein. Als mögliche Erklärung bietet sich ein wegen der unterschiedlichen Atomradien von Schwefel und Stickstoff verringerter Metall-Ringabstand im Azadiborolen-Komplex an.

Beim Diazadiborin-chromtricarbonyl beobachtet man einen deutlich geringeren Effekt von $\Delta\delta = 9{,}2$ ppm, wie man ihn auch für andere, im freien Zustand ähnlich gut abgesättigte Verbindungen beobachtet (z. B. Borazintricarbonylchrom-Komplexe $\Delta\delta \approx 8$ ppm).

Der Einfluß der Komplexierung auf die Signale der Ringsubstituenten ist bis auf die noch zu diskutierenden Ausnahmen erwartungsgemäß gering. Wie schon von R. Full beschrieben [7c],

Tab. 9 : $\delta^{1}H$- und $\delta^{11}B$-NMR- Daten (ppm)[a] der Komplexe XX - XXIV sowie einiger Vergleichssubstanzen ($\Delta\delta$ = δLigand- δKomplex, positives Vorzeichen bedeutet zunehmende Abschirmung durch die Komplexierung. In Klammern die Werte der entsprechenden C_2B_2S-Komplexe)

Komplexe		b) C_5H_5	b) N-CH_3	$\Delta\delta$	c) CH_2	$\Delta\delta$	d) CH_3	$\Delta\delta$	b) BCH_3	$\Delta\delta$	^{11}B	$\Delta\delta$	LM
$(C_2B_2N)Fe(CO)_3$	XX 83)		1,82	0,72	1,9 (2,0)	0,11 (0,24)	1,10 (1,12)	-0,14 (-0,16)	0,62 (0,94)	-0,10 (0,09)	21,0 (27,8)	33,9 (32,2)	C_6D_6 C_6H_6
$(C_2B_2N)Co(C_5H_5)$	XXI 7c)	4,18 (4,24)	1,97	0,57	2,1 (2,1)	0,04 (0,18)	1,27 (1,26)	-0,31 (-0,30)	0,89 (1,20)	-0,37 (-0,17)	19,0 (26,8)	35,9 (33,2)	C_6D_6 C_6H_6
$(C_2B_2N)_2Ni$	XXII e), 84)		2,47	0,07	1,8 (2,1)	0,32 0,20	1,07 1,10 (1,05) (1,10)	-0,11 -0,14 (-0,07) (-0,23)	0,16 0,23 (0,42) (0,78)	0,36 0,29 (0,47) (0,21)	27,1 (37,0)	27,8 (29,0)	C_6D_6 $CDCl_3$
$[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$	XXIII		2,12	0,42	2,1	0,10	1,07	-0,11	0,53	-0,01	27,0	27,9	C_6D_6
$(C_2N_2B)\cdot Cr(CO)_3$	VI 8)								1,10	-0,73	18,3	7,9	C_6H_6
$(CH_3BNCH_3)_3Cr(CO)_3$	85)	f)	2,50	0,4					0,57	0,05	24,2	8,1	C_6H_6
$(C_2B_2N_2)Cr(CO)_3$	XXIV		4,27 (NH)	1,93	2,4	0,18	1,02	-0,05	0,43	0,07	22,8	9,2	C_6D_6
$(C_2B_2N_2(CH_3)_2)Cr(CO)_3$	9)		2,45	0,50	2,4	0,28	1,16	-0,05	0,67	0,08	23,4	10,4	C_6D_6/ C_6H_6

a) Standard TMS bzw. $BF_3\cdot OEt_2$

b) Singulett

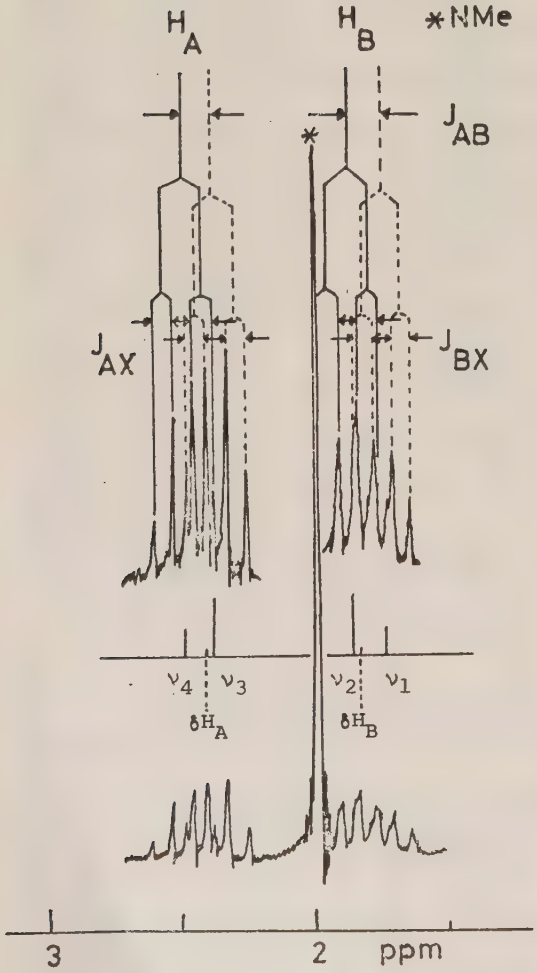
c) Multiplett, Angabe des Zentrums

d) Triplett

e) Vergleich mit $\delta^{11}B$ C_2B_2S = 66,0 ppm (CCl_4)

f) Angabe [85] rel. zu Benzol, in der Tab. umgerechnet auf TMS

Abb. 5 : Analyse des AB- Teils des ^{1}H-NMR-Spektrums (100 MHz) von 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-azadiborolen-cyclopentadienylcobalt



$$\delta H_A - \delta H_B = \sqrt{(\nu_4 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)}$$
$$= 59{,}6 \text{ Hz}$$

$J_{AX} = J_{BX} = 7{,}5$ Hz

$J_{AB} = 14$ Hz

$\delta H_A = 2{,}40$ ppm

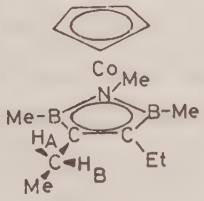
$\delta H_B = 1{,}80$ ppm

erscheinen die nicht mehr äquivalenten Methylenprotonen H_A und H_B der Ethylsubstituenten in den Komplexen als ABX_3-Multiplett [84], das normalerweise nicht mehr nach einer Näherung erster Ordnung analysiert werden kann.

Im $(C_5H_5)Co(C_2B_2N)$ ist die Differenz der chemischen Verschiebungen jedoch so groß, daß (Abb. 5) in den zwei Signalgruppen für H_A bzw. H_B je zwei Quartetts mit $J_{AX} = J_{BX} = 7,5$ Hz (100 MHz-Spektrum) lokalisiert werden können. Man bestimmt darin $J_{AB} = 14$ Hz und mit Hilfe der Beziehung $\delta_A - \delta_B = \sqrt{(\nu_4-\nu_1)(\nu_3-\nu_2)}$ [86] die Differenz der chemischen Verschiebungen (59,6 Hz) und somit δH_A und δH_B (2,40 bzw. 1,80 ppm).

Beim $(C_5H_5)Co(C_2B_2S)$ liegen ähnliche Verhältnisse vor: $J_{AB} = 12,8$ Hz, $\Delta\delta\ H_AH_B = 52,0$ Hz [7c]. In beiden Verbindungen ist H_A in einer seiner bevorzugten Konformationen verstärkt entschirmenden Einflüssen ausgesetzt. Nimmt man hinzu, daß aus sterischen Gründen die Ethylgruppen vom Cyclopentadienylliganden weggerichtet sein sollten, so erhält man die in Abb. 6 gezeigte Anordnung, in der das Proton H_A vermehrt dem

Abb. 6 : Bevorzugte Konformation der Protonen H_A und H_B zum Ring (schematisch)

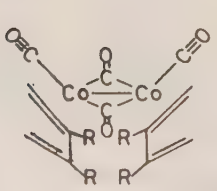


Einfluß des diamagnetischen Ringstroms des C_5H_5- Liganden unterliegt, während H_B eine annähernde cis - Stellung zur C-C- Gruppierung einnimmt.

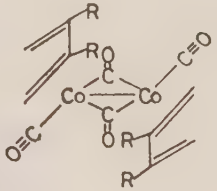
Im Spektrum von $(C_2B_2N)_2Ni$ findet man die vom analogen Thiadiborolen-Komplex bekannte Aufspaltung [84] der Methylgruppen des Bors und der Ethylgruppen. Daraus ist auf gleiche sterische Verhältnisse zu schließen, d. h. die C-C- Gruppierungen und die Stickstoffatome des Liganden umgeben das Nickel angenähert tetraedrisch [84], wodurch die Substituenten des Bors und des Kohlenstoffs magnetisch nicht mehr äquivalent sind. Der Einfluß der Komplexierung auf die Lage der $N-CH_3$-Gruppe ist auffällig gering ($\Delta\delta$ = 0,07 ppm, Tab. 9)), wofür z.Zt. keine plausible Erklärung gegeben werden kann.

Beim Zweikernkomplex $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ beobachtet man ein temperaturabhängiges NMR-Spektrum, außerdem erscheinen die Methylenprotonen entgegen der Erwartung nicht als Multiplett, sondern als Quartett. In Abb. 7 sind die tautomeren

Abb. 7 : Strukturen von Kobalt-Komplexen des Typs $[(\pi^4\text{-L})Co(CO)_2]_2$ (R = H, CH_3)



cis , R=H



trans , R=Me

cis/trans- Formen dargestellt, in denen die isoelektronischen Bis-(dienylcobalt-dicarbonyl)- Komplexe auftreten können [87-90]. Während in den unsubstituierten Butadien-Komplexen cis- und trans- Form im Gleichgewicht vorliegen [89], ist für R = CH_3 nach Röntgenstruktur und IR-Daten das ausschließliche Vorliegen der trans- Konfiguration gesichert, was auf sterische Wechselwirkungen, die die Methylgruppen in der cis- Form ausüben würden, zurückgeführt wird [87].
Deshalb sollte sich $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ in der trans- Form befinden, denn wenn man die Donor- Gruppen Stickstoff und Olefinbrücke wie in den Dien-Komplexen anordnet, würden sich in der cis- Konfiguration zwei Bormethylgruppen behindern. Eine in der Symmetrie erniedrigte Struktur mit seitlich ausweichenden B-CH_3- Gruppen kann man nach den noch zu diskutierenden IR-Daten ausschließen.

Oberhalb von 30°C findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum von $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ ein Spektrum pseudo- 1. Ordnung ohne Aufspaltung der Methylenprotonen. Beim Abkühlen auf RT verbreitern sich die Linien, unterhalb von -30°C erscheinen in CS_2 zwei Signale für die Bormethylgruppen (δ = 0,79 bzw. 0,35 ppm, -36°C) sowie verdoppelte Ethylsignale, wogegen die Lage des N-Methylsignals kaum beeinflußt wird. Obwohl bei jeder Meßtemperatur neu homogenisiert wurde, ließ die Auflösung des Spektrums beim Abkühlen stark nach, so daß der Koaleszenzpunkt nicht bestimmt werden konnte. Entsprechend beobachtet man im ^{11}B-NMR-Spektrum nur eine starke Verbreiterung des Signals (bei -90°C beträgt die Halbwertsbreite ca. 25 ppm). Durch mehrmaliges Auftauen und Abkühlen der Proben

wurde die Reversibilität der Umwandlungen bewiesen.

Da eine cis/trans Isomerisierung aus den genannten Gründen ausgeschlossen werden kann, sind die Befunde am besten mit dem Einfrieren der Rotation des Liganden um die Co-Ring Achse zu erklären; unterhalb RT liegen dann zwei magnetisch nicht mehr äquivalente B-CH_3 Gruppen (bzw. Ethylgruppen) vor. Der große Unterschied in der chemischen Verschiebung der B-CH_3-Signale geht sehr wahrscheinlich auf den Anisotropieeffekt der endständigen Carbonylgruppe zurück, die eine B-CH_3-Gruppe überlagert. Ohne Strukturdaten läßt sich nicht sicher entscheiden, ob die Methylgruppe im ab- oder entschirmenden Bereich der CO-Gruppe liegt. Zieht man den Vergleich mit dem Diazaborolin-chromtricarbonyl [8] (Tab. 9) heran, bei dem aus sterischen [91] und elektronischen [92] Gründen eine CO-Gruppe ekliptisch über der B-CH_3-Gruppe stehen sollte, so müßte man auch im $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ dem stärker entschirmten Signal diese Lage zuordnen.

Ungeklärt bleibt, weshalb die Methylenprotonen der Ethylgruppen bei höheren Temperaturen als Quartett erscheinen. Möglicherweise haben sie zufällig fast identische chemische Verschiebungen.

II. E 2) Massenspektren

Das Verhalten der neuen Komplexe im Massenspektrum ähnelt bis auf $(C_2B_2N)_2Ni$ dem der analogen Thiadiborolen-Derivate [7c]. Der Eisen-Komplex wird durch den sukzessiven Verlust von CO charakterisiert. Basis-Peak ist nicht, wie beim $(C_2B_2S)\cdot Fe(CO)_3$

Tab. 10: Fragmentierung der Komplexe im MS (Intensitäten in %) [a]

Molekülionen u. Fragmente	(C_2B_2N)-$Fe(CO)_3$	(C_2B_2N)-$Co(C_5H_5)$	$(C_2B_2N)_2$-Ni	$[(C_2B_2N)$-$Co(CO)_2]_2$	$(C_2B_2N_2)$-$Cr(CO)_3$
M^+	303(10)	287(100)	384(12)	-	300(16)
$\{M-CH_3\}^+$	-	272(11)	-	-	-
	-	270(11)	-	-	-
$\{M-C_2H_5\}^+$	-	258(60)	-	-	-
$\{M-C_2H_4,-CH_3\}^+$	-	244(35)	-	-	-
$\{M-CO\}^+$	275(15)	-	-	528(3)	-
$\{M-2CO\}^+$	247(62)	-	-	-	244(6)
$\{M-3CO\}^+$	219(41)	-	-	472(20)	216(70)
$\{M-4CO\}^+$	-	-	-	444(2)	-
$\{L \cdot Co(CO)_2\}^+$	-	-	-	278(28)	-
$\{L \cdot Co(CO)\}^+$	-	-	-	250(100)	-
$\{L \cdot \ddot{U}M\}^+$ [b]	219(41)	-	221(5)	222(59)	216(70)
$\{L \cdot \ddot{U}M-CH_4\}^+$	203(100)	-	-	206(80)	-
$\{L \cdot \ddot{U}M-C_2H_3\}^+$	-	-	-	195(62)	-
$\{L \cdot \ddot{U}M-C_2H_4\}^+$	191(22)	-	193(13)	-	-
$\{L \cdot \ddot{U}M-C_2H_6\}^+$	189(17)	-	-	192(56)	-
$\{L \cdot \ddot{U}M-C_3H_6\}^+$	177(16)	-	-	180(35)	-
$\{L + H\}^+$	164(4)	-	164(4)	-	-
L^+	163(5)	163(4)	-	163(10)	164(15)
$\{L^+-CH_3\}^+$	-	-	-	-	149(12)
$\{L^+-C_2H_4\}^+$	-	-	-	135(17)	-
$\{L^+-2CH_3\}^+$	-	-	-	-	134(67)
$\{L^+-C_3H_7\}^+$	-	-	-	120(12)	-
$\{Co(C_5H_5)\}^+$	-	124(28)	-	-	-

Tab. 10 (Forts.)

Fragmente	(C_2B_2N)-$Fe(CO)_3$	(C_2B_2N)-$Co(C_5H_5)$	$(C_2B_2N)_2$-Ni	$[(C_2B_2N)$-$Co(CO)_2]_2$	$(C_2B_2N_2)$-$Cr(CO)_3$
$\{(CH_3)_4B_2N_2H\}^+$	111(13)	-	111 (100)	-	-
$\{L- C_2H_5,-C_2H_4\}^+$	-	-	-	106(17)	-
$\{C_6H_{10}B\}^+$	-	-	-	-	93(64)
$\{C_6H_{10}\}^+$	82(11)	-	-	-	-
$\{(CH_3B)_2N-CH_3\}^+$	81(16)	-	-	-	-
$\{C_2H_9B_2N\}^+$	69(11)	-	69(24)	-	-
$\{(CH_3B)_2NH\}^+$	67(36)	-	67(10)	-	
$\{(CH_3B)_2N\}^+$	66(16)	66(11)	66(3)	66(16)	
$\{(CH_3B)_2N-H\}^+$	65(14)	65(9)	65(2)	65(14)	
$\ddot{U}M^+$	56(9)	59(10)	-	59(3)	52(100)
$\{CH_3B-NCH_3\}^+$	55(16)	-	55(15)	-	-
$\{C_4H_5\}^+$	53(11)	-	-	-	53(10)
	-	-	43(17)	-	-
$\{C_3H_6\}^+$	-	-	42(11)	42(13)	42(10)
$\{C_3H_5\}^+$	41(28)	41(11)	41(23)	-	-
$\{CH_4N\}^+$	-	-	31(21)	-	-
$\{CH_3N\}^+$	-	-	30(39)	-	-
$\{CO\}^+, \{C_2H_4\}^+, N_2^+$	28(11)	-	28(22)	28(27)	28(32)

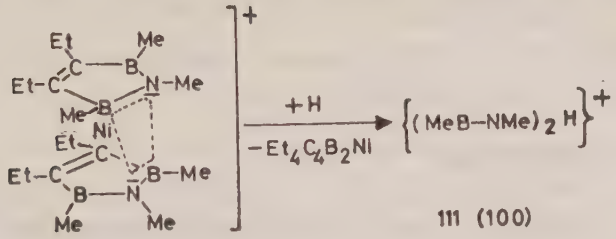
a) Die formulierten Bruchstücke zeigen das berechnete Isotopenmuster. Ausnahme: m/e = 65-67, hier findet vermutlich in erhöhtem Maße Wasserstoffabspaltung statt.

b) ÜM = Übergangsmetall

das $L{\cdot}Fe^+$- Ion, sondern das hieraus durch Methylverlust entstehende Fragment. Wie bei den übrigen Einkern-Komplexen des C_2B_2N-Systems sind die auf das L^+-Ion und seinen Zerfall zurückgehenden Bruchstücke nur in sehr geringem Umfang vertreten.

Beim $(C_5H_5)Co(C_2B_2N)$ ist das Molekülion gleichzeitig Basis-Peak, aus dem durch Alkylverlust die kleineren Fragmente entstehen.

Am Spektrum des $(C_2B_2N)_2Ni$ fällt auf, daß der beherrschende Zerfallsprozeß die Bildung des Ions m/e = 111 ist, da alle größeren Bruchstücke nur in geringem Umfang entstehen. Außerdem muß ein stabiles, neutrales Nickelfragment gebildet werden, da weder Ni^+ noch in nennenswertem Ausmaß nickelhaltige Bruchstücke auftreten, wogegen sich das $(C_2B_2S)_2Ni$ (M^+(100), NiL^+(70)) signifikant anders verhält. Die Bildung von m/e = 111 wird durch folgenden Prozeß veranschaulicht:



Es entsteht ein in den Massenspektren von Borazinen [93] häufig vorkommendes Diazadiboretidin$^+$ und ein Boranaloges des Bis-(π-allyl)-nickels [94].

Die schon erwähnte, im Vergleich zum analogen Thiadiborolen-Komplex höhere Stabilität von $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ drückt

sich im MS darin aus, daß im Elektronenstoßionisationsspektrum als schwerstes Bruchstück im ersten Fall das Monomere $[(C_2B_2S)Co(CO)_2]^+$ der zweikernigen Verbindung gefunden wird, während beim Azadiborolen-Derivat mit Ausnahme des Molekülions auch Zweikernkomplex-Fragmente beobachtet werden. Außerdem sind die Intensitäten des Monomeren $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]^+$ signifikant höher. Die Labilität beider Verbindungen wird dadurch dokumentiert, daß erst im Feldionisations- ($[(C_2B_2S)Co(CO)_2]_2$) bzw. Felddesorptionsspektrum (XXIII) die Molekülionen gefunden werden.

Das $(C_2B_2N_2)Cr(CO)_3$ verhält sich, was die Abspaltung der CO-Gruppen betrifft, den entsprechenden Aromaten- bzw. Borazin-Komplexen analog. Während aber in Aromaten-Komplexen das Cr^+ meistens mit 100 % auftritt und das Ion $ArCr^+$ nur schwach vertreten ist, ist es bei den Borazin-chromtricarbonylen umgekehrt [80]: man beobachtet LCr^+ mit 20-40 % und $Cr^+ < 20$ %. Hier nimmt der Diazadiborin-Komplex eine Zwischenstellung ein, da er sowohl das LCr^+-Ion (70 %) als auch Cr^+ (100 %) mit großer Intensität liefert.

II.E 3) IR-Spektren

Nach der allgemein akzeptierten Bindungsbeschreibung erfolgt bei der Koordination eines π-Systems an ein Metallzentrum eine Umverteilung der π-Elektronendichte. Die gefüllten Ligandenorbitale geben π-Elektronendichte an das Metallfragment ab, und günstig liegende nicht- oder antibindende Orbitale werden teilweise besetzt [95]. Die betroffenen Bindungen des

Liganden werden geschwächt, was sich in den IR-Spektren durch eine langwellige Verschiebung der entsprechenden Banden ($\Delta\nu$ B-N 30-40 cm^{-1}, $\Delta\nu$ C=C 30-100 cm^{-1}) bemerkbar macht[70,85,96]. Mit Ausnahme von ν C-H und ν N-H sind dagegen die Substituentenabsorptionen in erster Näherung lagekonstant. Ferner treten neue Banden auf, die auf die Schwingungen Metall-Ligand (unter 700 cm^{-1}) sowie auf die zusätzlich am Metall koordinierten Spezies zurückgehen.

Dementsprechend wird bei Komplexen des Azadiborolens sowie anderer Cyclen mit C=C Doppelbindung (z. B. C_2N_2B, C_2B_2S, C_4B_2, Pyrrol) [8,83,99,100] im Olefinbereich keine Absorption mehr gefunden. Wegen der unter 1500 cm^{-1} auftretenden C-H Schwingungen kann hier für ν C=C keine sichere Zuordnung getroffen werden. Bei der Aufnahme von Raman-Spektren beobachtete man vollständige Zersetzung.

Zwischen 1300 und 1400 cm^{-1} tritt im freien C_2B_2N nur eine starke, wenig strukturierte Bande auf, während in den Komplexen mehrere neue, lageverschobene Banden vorhanden sind. Die Koordination an das Metall bewirkt im Bereich zwischen 200-800 cm^{-1} keine nennenswerten Effekte. Der Grund für die Entstehung neuer Banden unter 700 cm^{-1} wurde schon genannt.

Beim $(C_2B_2N)Co(C_5H_5)$ findet man ferner die für den Cyclopentadienylliganden typischen Schwingungen bei 3100 (sw), 1114 (m), 1016 (m) und 816 (st) cm^{-1} [97].

Die Lage der A_1 Schwingung (ν_{CO} = 2045 cm^{-1}) von (C_2B_2N)-$Fe(CO)_3$ (Tab. 11) weist das Azadiborolen als schwachen Akzeptor aus, der nur noch vom 2,5-Bis(dimethylamino)-1,2,5-thiadiborolen-tricarbonyleisen deutlich übertroffen wird.

Weiter zeigt das Auftreten von zwei Banden lokale C_{3v}-

Tab. 11 : Carbonylbanden von π^4-L·Fe(CO)$_3$- Komplexen

π^4-Ligand	ν CO [cm^{-1}]	LM	Ref.
$(C_2B_2S)(NMe_2)_2$	2034, 1966	C_2Cl_4	83)
$(Me_2N)_2B$-Me	2040, 1990, 1915	n.a.	101)
	2044, 1987, 1985	n-C_6H_{14}	98)
(C_2B_2N)	2045, 1977	C_2Cl_4	
$(C_2B_2S)(OEt)_2$	2048, 1981-1978	C_2Cl_4	83)
C_4H_6	2053, 1985, 1975		95)
(C_2B_2S)	2058, 2000, 1993	C_2Cl_4	83)
Benzo-C_2B_2S	2060, 1984	C_2Cl_4	7a)
$C_4B_2Me_4F_2$	2063, 2006	C_6H_{12}	99)
C_4B	2067, 2007, 2000	n-C_6H_{14}	3)

Symmetrie der Fe(CO)$_3$- Gruppierung und somit eine schwächere Fe-Ring Bindung an. Bei borsubstituierten Thiadiborolenen tritt dies erst ein, wenn durch starke + M-Substituenten die Lewis-Acidität des Rings vermindert wird [83] (z. B. $A_1\nu$CO = 2048 cm^{-1} beim Bis-ethoxiderivat). Obwohl das Azadiborolen (δ^{11}B = 54,9 ppm) deutlich Lewis-acider ist als das Bis-(ethoxi)thiadiborolen (δ^{11}B = 47,6 ppm), zeigt ν CO = 2045 cm^{-1} ein vermindertes Akzeptorvermögen an.

Es wurde schon erwähnt, daß Kobaltkomplexe des Typs $[\pi^4$-L-Co(CO)$_2]_2$ in cis- und trans-Konformationen [87,88,89] existieren können. Im IR-Spektrum unterscheiden sich solche Spezies beträchtlich, da von den fünf gewöhnlich für die cis-Form gefundenen Schwingungen in symmetrischen trans-Verbindungen (vgl. Abb. 7) nur noch zwei IR-aktiv sind, nämlich

Tab. 12 : ν CO- Schwingungen einiger zweikerniger Kobaltkomplexe des Typs $[\pi^4\text{-L}\cdot Co(CO)_2]_2$

π^4-Ligand	ν CO [cm^{-1}]	Konform.	LM	Ref.
(C_2B_2N)	2006 (sst), 1829 (st)	trans	n-C_6H_{14}	
($C_4H_4Me_2$)	1997 (sst), 1811 (st)	trans	C_7H_{16}	89)
(C_2B_2S)	2058 (m), 2020 (sst), 1977 (sw), 1889 (st), 1849 (st), 1836 (sst)	cis/trans	C_2Cl_4	82)
(C_4H_6)	2038 (sst), 2016 (m), 2005 (sw), 1830 (ssw), 1826 (st)	cis	C_7H_{16}	89)

jeweils ν_{as} CO für die endständigen und die Brückencarbonyle; letztere bilden mit den zwei Kobaltatomen einen planaren vier-Ring. Demnach muß die für das $[(C_4H_4Me_2)Co(CO)_2]_2$ röntgenographisch [87] bewiesene trans-Form auch im analogen Azadiborolen-Komplex vorliegen (Tab. 12).

Bemerkenswert ist der strukturelle Unterschied zum Thiadiborolen-Komplex, der in Lösung vermutlich als cis/trans-Isomerengemisch vorliegt[82]. Wegen der unterschiedlichen Strukturen verbietet es sich hier aus der Lage der CO-Banden Unterschiede in den Donor/Akzeptoreigenschaften von C_2B_2S und C_2B_2N abzuleiten.

Die CO-Valenzschwingungen des $(C_2B_2N_2)\cdot Cr(CO)_3$ (XXIV) zeigen in Lösung für das $Cr(CO)_3$- Fragment lokale C_{3v}-Symmetrie an, die im Kristallgitter (KBr-Pressling oder Nujol-Verreibung) gestört ist (Tab. 13). Wie zu erwarten, ist das Diazaborolin C_2N_2B ein schwächerer Akzeptor als das

Tab. 13 : ν CO- Schwingungen von $(C_2B_2N_2)Cr(CO)_3$ und einiger Vergleichsverbindungen

$L \cdot Cr(CO)_3$	ν CO [cm^{-1}]	LM	Ref.
$(C_2N_2B)Cr(CO)_3$	1929, 1813	n.a.	8)
$(C_2B_2N_2)Cr(CO)_3$*	1955, 1870	$CH_3-C_6H_5$	
$(C_2B_2N_2Me_2)Cr(CO)_3$	1959, 1880	C_6H_{12}	9)
$(MeB-NH)_3Cr(CO)_3$	1964, 1870	C_6H_{12}	102)

* in Nujol: 1956 (st), 1942 (sw), 1922 (sw), 1850 (sst), 1817 (sst), 1797 (sst)

Diazadiborin. Das $C_2B_2N_2$ seinerseits ist ein stärkerer Donor und schwächerer Akzeptor als das verwandte B-Trimethylborazin.

Die ν N-H Schwingungen (Tab. 14) zeigen eine auffällige Abhängigkeit vom physikalischen Zustand der Probe. Während sie sich im Kristall dem Pyrrol-chromtricarbonyl ganz analog verhalten, sind sie in Lösung stark verschoben und verbreitert, was auf intermolekulare Wechselwirkungen oder Lösungsmitteleinflüsse hinweist.

Tab. 14 : ν N-H Schwingungen verschiedener Liganden und Komplexe (C_4N-H = Pyrrol)

Verbindungen	ν N-H [cm^{-1}]	LM	Ref.
$C_2B_2N_2$	3442 (m)	Nujol	
$C_2B_2N_2 \cdot Cr(CO)_3$	3325 (st), 3305 (st)	Nujol	
$C_2B_2N_2 \cdot Cr(CO)_3$	3200 (m, breit)	Et_2O	
C_4N-H	3400 (sst)		100)
$C_4N-H \cdot Cr(CO)_3$	3322 (st)	KBr	100)

II.E 4) Struktur von $(C_2B_2N_2)\cdot Cr(CO)_3$ (XXIV)

5,6-Diethyl-1,4-dimethyl-2,3-diaza-1,4-diborin-tricarbonylchrom kristallisiert ortho-rhombisch in der Raumgruppe Pbca mit 8 Molekülen in der Elementarzelle [103]. Die Strukturdaten (Tab.15) zeigen einige Abweichungen von der idealen Symmetrie (C_s für den Komplex, C_{3v} für die $Cr(CO)_3$-Einheit), wie sie durch die IR-Daten der kristallinen Proben bereits angedeutet wurden.

In Abb. 8 ist die Struktur maßstäblich wiedergegeben. Das Cr-Atom der $Cr(CO)_3$-Einheit steht 1,732 Å über der vom Heterocyclus gebildeten Ebene. In der Projektion ist das Cr-Atom wie beim Pyrrol-$Cr(CO)_3$ [104] um ca. 0,1 Å aus dem Zentrum des $C_2B_2N_2$-Rings in Richtung auf die Stickstoffatome verschoben. Wie in vielen bisher untersuchten Komplexen [105,106], nehmen auch hier die Carbonylgruppen trans-Stellung zu der Olefinbrücke und angenähert auch zu den Stickstoffatomen als den elektronenreichsten Stellen im Molekül ein. Die Projektion der Cr-CO Bindungen auf den Ring schneidet die =C-B Bindungen symmetrisch, während die N-N Bindung um 0,065 Å näher an N_1 geteilt wird. Die Ethylgruppen weisen vom Metall weg schräg nach unten.

Die Ringatome C_{11}, C_{22}, N_1 und N_2 liegen angenähert in einer Ebene, die Boratome ca. 0,13 Å darunter (Cr: 1,732 Å darüber). Die Bindungslängen und -Winkel der Ringsubstituenten sind normal, der Ring selbst ist leicht asymmetrisch. Die Bindungswinkel der $Cr(CO)_3$-Gruppe weichen nur wenig von den normalen Werten ab. Die Cr-CO und die C-O Bindungslängen

Tab. 15: Bindungslängen und Winkel in 5,6-Diethyl-1,4-dimethyl-2,3-diaza-1,4-diborin-tricarbonylchrom (XXIV)

R_1 : 0,092 Pbca, 8 Moleküle

R_2 : 0,067

a	:	13,124	90,2	V :	3018
b	:	16,177	89,93	ρ :	1,32
c	:	14,214	90,07	μ :	7,9

Abstände [Å] und Winkel [°]

$Cr-C_1$	1,846	C_1-O_1	1,143	C_1CrC_2	88,21	CrC_1O_1	177,00
$Cr-C_2$	1,814	C_2-O_2	1,167	C_2CrC_3	90,23	CrC_2O_2	178,38
$Cr-C_3$	1,741	C_3-O_2	1,211	C_3CrC_1	90,32	CrC_3O_3	179,22
$Cr-N_1$	2,133	B_1-C_{11}	1,532	$C_{11}B_1N_1$	114,85	$C_5B_2N_2$	116,03
$Cr-N_2$	2,159	B_2-C_{22}	1,529	$B_1N_1N_2$	124,32	$C_{22}C_{11}C_6$	122,84
$Cr-B_1$	2,369	$C_{11}-C_{22}$	1,384	$N_1N_2B_2$	122,77	$C_6C_{11}B_1$	117,48
$Cr-B_2$	2,348	B_1-C_4	1,581	$N_2B_2C_{22}$	113,59	$C_{11}C_{22}C_8$	120,54
$Cr-C_{11}$	2,303	B_2-C_5	1,540	$B_2C_{22}C_{11}$	122,75	$C_8C_{22}B_2$	116,64
$Cr-C_{22}$	2,290	$C_{11}-C_6$	1,511	$C_{22}C_{11}B_1$	119,64	$C_7C_6C_{11}$	111,73
N_1-N_2	1,394	C_6-C_7	1,511	$C_4B_1C_{11}$	125,48	$C_9C_8C_{22}$	111,36
N_1-B_1	1,408	$C_{22}-C_8$	1,574	$C_4B_1N_1$	118,19		
N_2-B_2	1,442	C_8C_9	1,521	$C_5B_2C_{22}$	130,09		

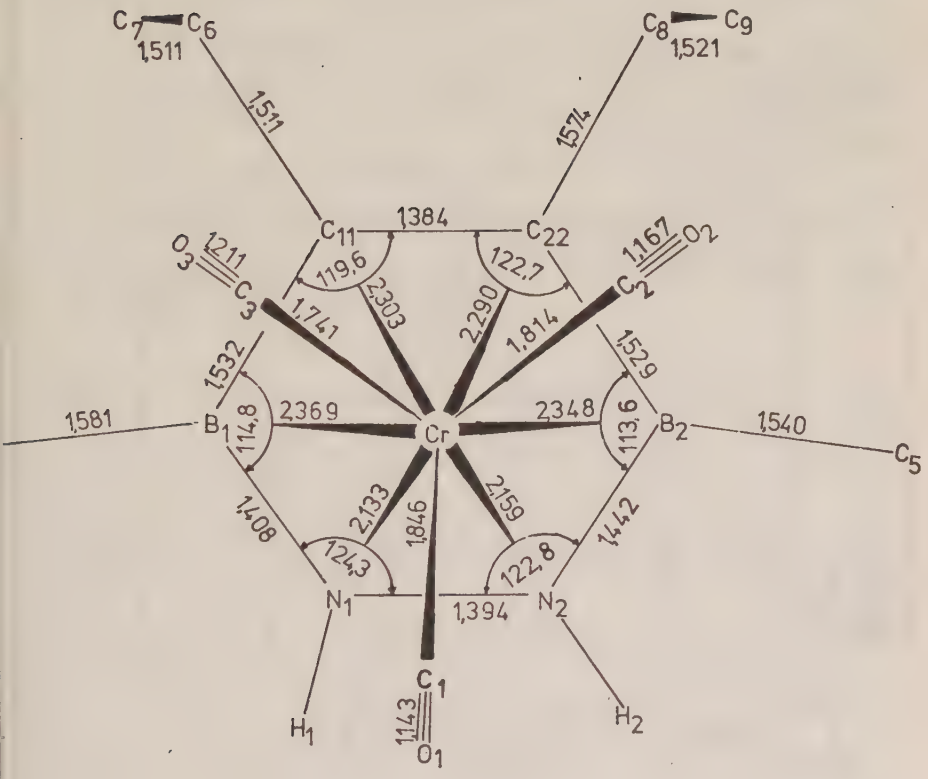
Abstände von der besten Ebene des $C_2B_2N_2$-Rings:

C_{11}	0,0286	B_1	-0,1206
C_{22}	0,0253	B_2	-0,0784
Cr	1,7318	C_7	-1,2297
		C_4	-0,1135

N_1	0,0401
N_2	0,0214
C_9	-1,1343
C_5	-0,1341

Winkelsumme des $C_2B_2N_2$-Rings: 718,0°

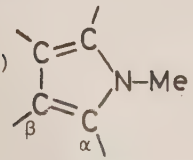
Abb. 8 : Struktur von 5,6-Diethyl-1,4-dimethyl-2,3-diaza-1,4-diborin-tricarbonylchrom (XXIV) (Bindungslängen und -winkel des Rings maßstäblich)



unterscheiden sich bis zu 0,10 bzw. 0,07 Å. Ihre Mittelwerte sowie der Abstand Cr-Ring ähneln jedoch denen der Vergleichsverbindungen in Tab. 16.

Tab. 16 : Mittlere Bindungslängen [Å] einiger Komplexe

Bindung	$C_2B_2N_2$-$Cr(CO)_3$	(Et-B-N-Et)$_3$ $Cr(CO)_3$ [106]	Pyrrol-$Cr(CO)_3$ [104]a)	$C_4H_{13}N_3$-$Cr(CO)_3$ 108a)b)	C_6Me_6-$Cr(CO)_3$ 108b)	C_4B_2-Ni-$(CO)_2$(III 5)
C-O	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	
Cr-CO	1,80	1,80	1,81	1,82	1,81	
Cr-Ring	1,73	1,79	1,87		1,73	
Cr-B	2,36	2,31				
Cr-C	2,30		2,22		2,23	
Cr-N	2,15	2,22	2,15	2,19		
C=C	1,38		1,42 CβCβ 1,39 CαCβ		4 x 1,44 2 x 1,38	1,39
=C-B	1,53					1,53
B-N	1,41	1,42				
B-C	1,56					
N-N	1,39					
Abstand des B von der Ringebene	-0,13	-0,07				

a) 

b) $H_2N-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$ = $C_4H_{13}N_3$

Im Vergleich zum Hexaethylborazin-tricarbonylchrom [106,107]

sind die Boratome des Diazadiborin - Komplexes etwas weiter aus der Ringebene abgesenkt; dem entspricht eine verlängerte Cr-B und eine verkürzte Cr-N Bindung. Die resultierende Differenz von 0,21 Å kann nicht, wie beim Borazin-Komplex, auf die Unterschiede der kovalenten Radien von Bor und Stickstoff (0,09 Å) zurückgeführt werden [106].

Die übrigen Daten korrelieren gut mit denen der Vergleichsverbindungen. Der N-N Abstand ist mit 1,39 Å kürzer als der für Hydrazin [110] bestimmte (1,45 Å).

Die durchschnittlichen Bindungswinkel sind am Kohlenstoff und am Stickstoff größer als 120° (Tab. 17), diejenigen am Bor etwas kleiner. Dies wurde auch am freien Borazin [111] und am Hexaethyl-borazin-tricarbonylchrom (Tab. 17) beobachtet. Die Winkelsumme von 718° ist 2° kleiner als die eines planaren Sechsrings.

Tab. 17 : Vergleich mittlerer Bindungswinkel [°]

Winkel	$C_2B_2N_2Cr(CO)_3$	$(EtBNEt)_3Cr(CO)_3$	Borazin [111]
NNB	123,5		
BNB		124,0	121,1
CBN	114,2		
NBN		114,7	117,7
CCB	121,2		

III. Versuche zur Darstellung von Tripeldecker-Komplexen mit dem C_2B_2N-Liganden

Die bisher bekannten Tripeldecker-Komplexe sind auf mehreren Wegen zugänglich:

a) R.N. Grimes erhält die Komplexe vom Typ XV mit zentralem C_2B_3-Ring durch Umsetzung entsprechender Carbaborane mit NaH , $Na(C_5H_5)$ und $CoCl_2$ [20].

b) Stabile Borheterocyclen wie C_2B_2S, C_4B und C_3B_2 werden thermisch mit den entsprechenden Metallcarbonylen ($[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$, $Mn_2(CO)_{10}$, $[(C_5H_5)Ni(CO)_2]_2$)[15,16,21] zu Zweikernkomplexen umgesetzt. Der C_4B-Ring in Brückenposition entsteht durch Ringkontraktion [19] aus einem Dihydroborepin-Derivat, der C_3B_2-Ring wird durch H-Abspaltung aus dem 1,3-Diborolen ($C_3B_2R_4R'H$) 5 gebildet.

c) Eine Variante zu b) stellt die Einschiebung von C_2B_2S in den Zweikernkomplex $[(C_2B_2S)Co(CO)_2]_2$ dar [17], bei der sämtliche CO-Gruppen unter Bildung von $(C_2B_2S)_3Co_2$ substituiert werden.

d) Die Aufstockung von Sandwich-Komplexen hat beim Nickelocen[22] mit $[(C_5H_5)Ni]^+BF_4^-$ und beim $(C_5H_5)Ni(C_3B_2)$ mit $(C_5H_5)M$ (M = Co, Ni) zum Erfolg geführt [21].

e) Schließlich ist noch die Oxidation [109] oder Reduktion [23] geeigneter Zweikernkomplexe zu nennen.

A priori sollte das Azadiborolen als Lewis-acider π^4-Ligand analog dem Thiadiborolen (C_2B_2S) und dem Borol (C_4B) für die Umsetzung nach den Verfahren b) und c) geeignet sein. Setzt man C_2B_2N und $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ nach Gl. (16) in siedendem

Mesitylen oder bei 195° in Substanz um, so beobachtet man

$$C_2B_2N + [(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2 \xrightarrow[-\ 4\ CO]{\Delta\ //} [(C_5H_5)Fe]_2(C_2B_2N) \qquad (16)$$

langsame Zersetzung des Metallcarbonyls, es entsteht wenig Ferrocen, die Hauptmenge erhält man jedoch zurück. Im Hochvakuum können vom eingesetzten Liganden nur geringe Mengen eines Öls, das Hexamethylborazin enthält, isoliert werden. Weitere Produkte waren weder durch Sublimation noch chromatographisch isolierbar. Wegen der thermischen Empfindlichkeit des Liganden wurden die Umsetzungen mit $Mn_2(CO)_{10}$ nach Gl.(17) so durchgeführt, daß der Ligand im Überschuß so lange zu einer siedenden Lösung von $Mn_2(CO)_{10}$ zugetropft wurde, bis die berechnete Menge CO entwichen war. Durch Sublimation erhält man ein gelb-oranges Produkt, das im ^{1}H-NMR Spektrum

$$C_2B_2N + Mn_2(CO)_{10} \xrightarrow[-\ 4\ CO]{\Delta\ //} [(CO)_3Mn]_2(C_2B_2S) \qquad (17)$$

schlecht aufgelöste Signale des Liganden und bei -6,9 ppm ein breites Signal [112] einer Mn-H Verbindung zeigt. Im hochauflösenden MS konnte ein Komplex der Summenformel $C_{12}H_{20}B_2MnNO_3$ gefunden werden, der als $(C_2B_2N)Mn(CO)_3H$ zu formulieren ist. Im IR-Spektrum des Produkts weisen mehrere CO-Absorptionen auf die Anwesenheit weiterer, unbekannter Spezies hin. Die chromatographische Aufarbeitung analoger Ansätze mit Hexan bzw. Hexan/Ether- Gemischen an silanisiertem Silicagel ergab nicht reproduzierbar geringste Mengen gelber Öle, die $Mn_2(CO)_{10}$ enthielten. Eine Umsetzung zur Synthese eines gemischten Tripeldeckers nach Gl. (18) lieferte nach der Chromatographie

$$2\ C_2B_2N + [(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2 \xrightarrow[-\ 8\ CO]{Mn_2(CO)_{10},\ \Delta} 2\ (C_5H_5)Fe(C_2B_2N)Mn(CO)_3 \qquad (18)$$

mit Hexan eine gelbliche Fraktion, aus der am HV ein Öl gewonnen wurde. Im MS dieses Öls finden sich Molmasse und Abbauprodukte des Tripeldeckerkomplexes $[(CO)_3Mn]_2(C_2B_2N)$ in so geringer Intensität, daß die Aufnahme eines hochauflösenden MS des M^+-Ions nicht möglich war. Aus diesen Befunden ist auf eine geringe Bildungstendenz und große Instabilität der gesuchten Verbindungen zu schließen.

Die thermische Umsetzung von $[(C_5H_5)Ni(CO)]_2$ ist bei milderen Bedingungen (siedendes Benzol) möglich. Mit Thiadiborolen

$$2\ C_2B_2S + [(C_5H_5)Ni(CO)]_2 \xrightarrow{-\ 2\ CO} 2\ (C_2B_2S)Ni(C_5H_5) \qquad (19)$$

entsteht der paramagnetische Sandwich-Komplex $(C_5H_5)Ni(C_2B_2S)$ [113], der thermisch in $(C_2B_2S)_2Ni$ und $(C_5H_5)_2Ni$ zerfällt.

Das Diborolen C_3B_2 reagiert zum diamagnetischen Sandwich $(C_5H_5)Ni(C_3B_2)$ und zum paramagnetischen Tripeldecker XVI [21].

$$3\ C_3B_2 + 2\ [(C_5H_5)Ni(CO)]_2 \xrightarrow[\Delta]{-\ 4\ CO} 2\ (C_5H_5)Ni(C_3B_2) + (C_5H_5)Ni(C_3B_2)Ni(C_5H_5) \qquad (20)$$

XVI

Eine analoge Umsetzung von C_2B_2N und $[(C_5H_5)NiCO]_2$ liefert ein Produktgemisch, aus dem sich der Sandwich $(C_2B_2N)_2Ni$ isolieren läßt. Ein destillativ und chromatographisch nicht zu reinigendes, grünes Öl enthält nach dem Massenspektrum

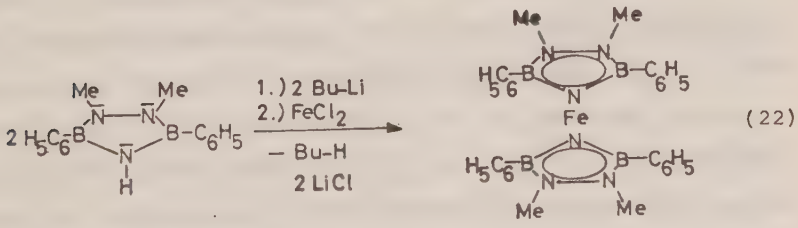
die Verbindungen $(C_5H_5)_2Ni$, $(C_5H_5)Ni(C_2B_2N)$ sowie den bekannten Alkin-Komplex $[(C_5H_5)Ni]_2(C_6H_{10})$ [114], der als dunkelgrünes Öl beschrieben wird. Auch in diesem Produktgemisch läßt sich ein ESR-Signal mit g = 2,062 (Hexan) nachweisen, das vermutlich von dem paramagnetischen 19-Elektronen-Sandwich $(C_5H_5)Ni(C_2B_2N)$ herrührt. Das $(C_5H_5)_2Ni$ [115] zeigt kein ESR-Signal und der Alkinkomplex sollte diamagnetisch sein [116]. Daher ist ein Reaktionsablauf nach Gl. (21) zu formulieren,

$$x(C_2B_2N) + y[(C_5H_5)Ni(CO)]_2 \xrightarrow{-\ CO} [(C_5H_5)Ni]_2(C_6H_{10})] + (C_2B_2N)_2Ni + (C_5H_5)_2Ni + (C_5H_5)Ni(C_2B_2N) + \ldots \qquad (21)$$

wobei das Auftreten des Alkinkomplexes die teilweise Zerstörung des Liganden beweist.

Um zu prüfen, ob die Fehlschläge bei den Syntheseversuchen von Tripeldeckern auf die thermische Labilität des Liganden oder der Produkte zurückzuführen sind, wurden bei RT Reaktionen unter reduzierenden Bedingungen untersucht.

Dies Syntheseverfahren ist seit der Darstellung von Cyclopentadienylkomplexen aus Cyclopentadienylnatrium und Übergangsmetallhalogeniden bekannt. Aktuelle Beispiele



(22)

sind die Synthese von VIII [11], oder die dem bearbeiteten Problem verwandten Umsetzungen des Borabenzol-Anions [6].

$$2\ K[C_5H_5B\text{-}C_6H_5] + MX_2 \xrightarrow[-\ 2KX]{} (C_5H_5B\text{-}C_6H_5)_2M \qquad (23)$$

M = Co, Fe, Cr

Die Reduktion des C_2B_2N-Systems in DME oder THF mit einem Kaliumspiegel oder mit Na/K Legierung liefert braune Lösungen. Verfolgt man die Reaktion ^1H- bzw. ESR-spektroskopisch, so findet man keinerlei Hinweise auf das Auftreten radikalischer Zwischenstufen. In den ^1H- und ^{11}B-NMR-Spektren beobachtet man neue, hochfeldverschobene Resonanzen. Ferner findet man Zersetzung, erkennbar am Auftreten neuer, unstrukturierter Signale und amorpher Produkte. Diese Befunde lassen die Existenz eines labilen π^6- Dianions als möglich erscheinen.

Analoge Umsetzungen führen beim C_2B_2S (7) über ein nicht faßbares C_2B_2-Produkt, das mit Kalium zu einer ESR-spektroskopisch nachweisbaren, radikalischen Zwischenstufe [113] $C_2B_2^{\cdot-}$

$$2\ C_2B_2S + 4\ K \xrightarrow[-\ 2\ K_2S]{} 2\ [C_2B_2] \longrightarrow C_4B_4 \qquad (24)$$

reagiert, unter Abscheidung von K_2S zu einem C_4B_4-Carbaboran. Man darf daher annehmen, daß das C_2B_2N-System, aus dem analog Gl. (24) $Me\text{-}NK_2$ abgespalten werden könnte, zwei Elektronen aufnimmt und ein nicht sehr beständiges π^6- Dianion bildet.

Durch Umsetzung von bei 0° hergestellten und filtrierten Lösungen des postulierten $K_2(C_2B_2N)$ mit Übergangsmetallhalogeniden konnten die reduzierenden Eigenschaften der erzeugten Spezies bewiesen werden. Mit wasserfreiem $NiCl_2$ entsteht

neben elementarem Ni wenig (< 1%) Sandwich-Komplex $(C_2B_2N)_2Ni$.

$$2\ K_2(C_2B_2N) + 2\ NiCl_2 \xrightarrow[-\ 4\ KCl]{} (C_2B_2N)_2Ni + Ni + \ldots \qquad (25)$$

Die geringe Löslichkeit des $NiCl_2$ in THF erfordert längeres Rühren, was neben der Komplexität der Reaktion Ursache der geringen Ausbeute sein kann.

Die Reaktion von Carbonylhalogeniden sollte dagegen stöchiometrisch eindeutig verlaufen. Sie erfolgt praktisch beim Zusammengeben der Komponenten. Nach Gl. (26,27) entstehen jedoch nicht die gesuchten Tripeldecker-Komplexe, sondern man

$$K_2(C_2B_2N) + 2\ (C_5H_5)Fe(CO)_2I \xrightarrow[-\ 4\ CO]{-\ 2\ KI} [(C_5H_5)Fe]_2(C_2B_2N) \qquad (26)$$

$$K_2(C_2B_2N) + 2\ Mn(CO)_5Br \xrightarrow[-\ 4\ CO]{-\ 2\ KBr} [(CO)_3Mn]_2(C_2B_2N) \qquad (27)$$

beobachtet Reduktion der Halogenide zu den Ausgangscarbonylen und Bildung borhaltiger Öle. Der Ligand wurde in keinem Fall zurückerhalten. Es war daher nicht möglich, sichere Nachweise für das formulierte Dianion $(C_2B_2N)^{2-}$ zu erbringen. Eine Synthesemöglichkeit für Tripeldeckerkomplexe über $(C_2B_2N)^{2-}$ existiert offensichtlich nicht.

Der Zweikernkomplex $[(C_2B_2S)Co(CO)_2]_2$ reagiert mit C_2B_2S in Toluol bei 120° zum Tripeldeckersandwich [17]:

$$[(C_2B_2S)Co(CO)_2]_2 + C_2B_2S \xrightarrow[-4\ CO]{\Delta} (C_2B_2S)_3Co_2 \qquad (28)$$

Eine analoge Umsetzung von C_2B_2N mit dem Zweikernkomplex

$[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ führt lediglich zur Zersetzung der Komponenten. Erhitzt man ohne Lösungsmittel auf 130°, so bildet sich langsam Hexamethylborazin, nach 45 min wird ein Teil der Edukte zurückgewonnen.

Versuche zum Aufbau gemischter Tripeldecker mit C_2B_2S und C_2B_2N- Liganden wurden durch die folgende Umsetzung durchgeführt:

$$[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2 \xrightarrow[-4\ CO]{C_2B_2S} [(C_2B_2N)Co]_2(C_2B_2S) \qquad (29)$$

Dabei entsteht nicht der gewünschte, sondern der bereits bekannte Tripeldecker-Komplex [17] $(C_2B_2S)_3Co_2$. Als starker Ligand hat C_2B_2S das Azadiborolen vollständig verdrängt, was als weiterer Hinweis auf die Labilität der gesuchten Verbindungen zu werten ist.

IV. Diskussion

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß der C_2B_2N-Heterocyclus eine geringere Bildungstendenz als das 2,3-Diaza-1,4-diborin ($C_2B_2N_2$) aufweist. Für einen planaren Fünfring mit sp^2-hybridisierten Ringatomen ist eine beträchtliche Ringspannung zu erwarten, wenn diese nicht durch Abweichungen von den normalen Bindungswinkeln reduziert wird. Dies ist beim C_2B_2S im Gegensatz zum C_2B_2N-System möglich, da die vom Schwefelatom bevorzugten kleinen Bindungswinkel (H_2S: 92°) und großen Bindungslängen (im Mittel 1,82 gegen 1,45 Å für B-N) den sterischen Anforderungen entgegenkommen. So zeigt die Röntgenstrukturanalyse [83] des 2,5-Bis(dimethylamino)-1,2,5-thiadiborolens die erwarteten Bindungslängen und -Winkel.

Einen chemischen Beweis für die geringere Bildungsfreudigkeit des C_2B_2N-Rings liefern die Umsetzungen mit primären Aminen, bei denen - obwohl im Mittel die B-S etwa 30 Kcal/Mol niedriger als die BN- Bindung liegt - der Austausch von S gegen N-R unter Erhalt der Ringstruktur nicht gelang. Erst der Einsatz eines Distannazans erzwingt die gewünschte Reaktion, die energetisch auch bezüglich der Entstehung des Stannthians (Bindungsenergie Sn-N < Sn-S) begünstigt ist.

In die ^{11}B-NMR-Verschiebung fließen π- Wechselwirkungen ein (B-$\bar{N}$ und B-C=), außerdem können Ringspannungseffekte die im spektroskopischen Teil diskutierten Besonderheiten verursachen. Ohne eine Strukturanalyse kann eine Nichtplanarität des C_2B_2N- Rings als alternative Erklärung für den ^{11}B-Wert nicht völlig ausgeschlossen werden. Die IR- und ^{13}C-NMR-Daten

lassen aber erkennen, daß die Olefinbrücke im üblichen Umfang mit den Boratomen in Wechselwirkung tritt. Bei nichtplanarer Anordnung sollte das Molekül bei tiefen Temperaturen eine Tendenz zur Dimerisierung aufweisen, da dann das freie Elektronenpaar am Stickstoff eher inter- als intramolekular mit dem p_z- Orbital am Bor in Wechselwirkung treten könnte.

Analog den C_2B_2S- und C_4B-Liganden lassen sich mit dem Azadiborolen Komplexe aufbauen. Die Verbindungen sind jedoch wesentlich labiler und ihre Bildung erfolgt längst nicht so bereitwillig wie mit dem Thiadiborolen. Die Ursache für diese Stabilitätsunterschiede liegt zweifellos in der Anwesenheit des Stickstoffs begründet, da N-haltige Heterocyclen bekanntermaßen zur Bildung schwacher Komplexe neigen. So konnte trotz zahlreicher Versuche der zu Thiophen-tricarbonylchrom[117a)] analoge Pyrrol-Komplex erst sehr spät synthetisiert werden [100)], dessen geringe Stabilität sowohl chemische wie spektroskopische Befunde belegen [100,104)]. Ebenso galt Pyridin lange Zeit als Ligand [118)], der nur zu σ-Komplexen befähigt ist; kürzlich gelang jedoch die Synthese einiger π^6-$Cr(CO)_3$-Derivate.

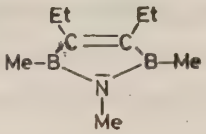
Aus den spektroskopischen Daten der C_2B_2N-Komplexe folgt, daß das Bor an der Metall-Ringbindung teilnimmt. Die beobachteten $\Delta\delta$-^{11}B-Werte erreichen die der Thiadiborolen-Komplexe. Dennoch kommt dem C_2B_2N-Ring nach der Lage der ν(CO)-Valenzschwingung (A_1) von XX ein vermindertes Akzeptorvermögen zu. Analoges stellt man beim Vergleich der IR-Spektren von Pyrrol- (νCO 1920-30 cm^{-1})[104)] und Thiophen-tricarbonylchromkomplexen (νCO 1970-80 cm^{-1})[117b)] fest.

Nach den bisherigen Erfahrungen lassen sich Tripeldeckerkomplexe umso leichter aufbauen, je Lewis-acider der Zentralligand ist. Demnach wirken sowohl das schwache Akzeptorvermögen als auch die geringe Affinität des Stickstoffs zu Metallen der Bildung von Tripeldeckerkomplexen mit dem C_2B_2N-Liganden entgegen, was ihre schwierige Darstellung erklärt. Die bisherigen experimentellen Befunde schließen jedoch ihre Existenz nicht völlig aus.

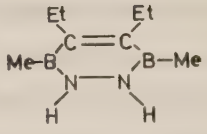
Der $C_2B_2N_2$- Ligand fügt sich in die Reihe anderer π^6-Bor-Stickstoffheterocyclen ein. Mit dem $Cr(CO)_3$-Fragment wird der thermisch recht stabile $(C_2B_2N_2)\cdot Cr(CO)_3$-Komplex gebildet, dessen Röntgenstrukturanalyse normale =C-B- und B-N- Abstände ergab. Der N-N- Abstand liegt mit 1,39 Å zwischen einer N-N Einfachbindung (z. B. 1,45 Å im Hydrazin)[110] und der N=N Doppelbindung (Azobenzol: 1,24 Å [119], H-N=N-H-$[Cr(CO)_5]_2\cdot 2$ THF : 1,25 Å [120]). Die begonnene Strukturuntersuchung des $C_2B_2N_2$-Heterocyclus soll hier weitere Aufschlüsse bringen.

V Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Darstellung, spektroskopische Untersuchungen und Ligandeneigenschaften der Heterocyclen 1-Aza-2,5-diborolen (C_2B_2N) und 2,3-Diaza-1,4-diborin ($C_2B_2N_2$) beschrieben.

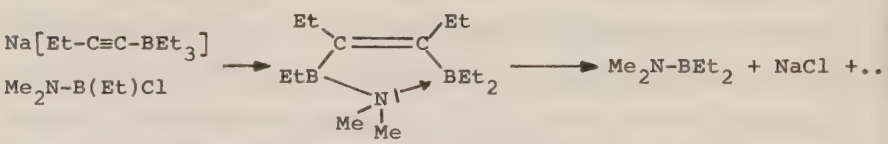


18



19

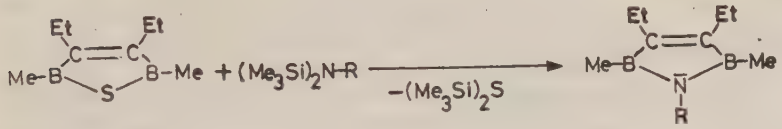
Zunächst wurde versucht, über gut zugängliche Borverbindungen eine cyclische Donor-Akzeptor-Verbindung aufzubauen, aus der durch thermische Eliminierung von C_3H_8 der C_2B_2N-Heterocyclus entstehen sollte.



Als Reaktionsprodukt konnte in 80 % Ausbeute Dimethylaminodiethylboran isoliert werden, was offensichtlich aus einer unerwünschten Ringspaltung resultiert. Dieses Ergebnis zeigte die Notwendigkeit auf, von cis-Diborylethylen-Derivaten mit sp^2-hybridisierten Boratomen auszugehen. Als geeignete Verbindung bot sich das 1,2,5-Thiadiborolen an, dessen Synthese jedoch bisher nur wenig befriedigende Ausbeuten ergab. Deshalb wurde die Darstellung des 3,4-Diethyl-2,5-diiod-1,2,5-thiadiborolens und dessen Methylierung zum 2,5-Dimethyl-Derivat (7) verbessert. In diesem Zusammenhang konnte auch aus Butin-2, BI_3 und $(IBS)_3$ in geringer Ausbeute das 2,5-Diiod-3,4-dimethyl-

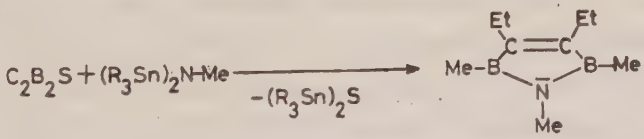
1,2,5-thiadiborolen erhalten werden, während mit anderen Alkinen kein C_2B_2S- Derivat gebildet wird.

Umsetzungen des Thiadiborolens 7 mit primären Aminen im Verhältnis 1 : 1 führten nicht zu C_2B_2N- Derivaten. Mit Anilin konnte als definiertes Produkt nur N-Triphenyl-B-trimethylborazin erhalten werden, was die Spaltung der B-C-



7 18, R = Me

Bindung in 7 beweist. Dagegen gelingt die Synthese von 18 beim Einsatz substituierter Aminoverbindungen vom Typ Disilazan und Distannazan.

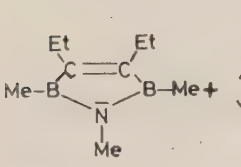


7 R = Me, n-Butyl 18

Eine Ausnahme bildet $N(SiMe_3)_3$, das sich unter den angewandten Bedingungen nicht umsetzte. Da das im Rohprodukt 18 vorhandene Hexamethyldistannthian destillativ nicht vollständig abtrennbar ist, wird es durch Umsetzung mit $FeCl_2$ in leichter flüchtige bzw. schwerlösliche Produkte (Me_3SnCl, FeS) überführt.

Das in 56 % Ausbeute erhaltene 3,4-Diethyl-1,2,5-trimethyl-

1,2,5-azadiborolen 18 ist isostrukturell und im weiteren Sinne auch isoelektronisch mit dem 1,2,5-Thiadiborolen-Derivat 7. Als π^4-Ligand sollte 18 analog 7 den Aufbau von Ein- und Mehrkernkomplexen ermöglichen. Durch Umsetzung mit entsprechenden Metallcarbonylen konnten folgende Azadiborolenkomplexe dargestellt werden:



18

$Fe(CO)_5$ → $(C_2B_2N)\cdot Fe(CO)_3$ XX

$(C_5H_5)Co(CO)_2$ → $(C_2B_2N)\cdot Co(C_5H_5)$ XXI

$Ni(CO)_4$ → $(C_2B_2N)_2Ni$ XXII

$Co_2(CO)_8$ → $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ XXIII

Diese Komplexe wurden NMR-, IR- und MS-spektroskopisch untersucht. Sie zeigen mit Ausnahme von XXIII geringere Stabilität und Bildungstendenz als die analogen C_2B_2S-Komplexe. Dies liegt in dem reduzierten Akzeptorcharakter des C_2B_2N-Liganden sowie den damit gekoppelten schwachen Donoreigenschaften des Stickstoffs begründet.
Aus IR-Daten wird auf eine trans-Konfiguration des $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ geschlossen, während der entsprechende C_2B_2S-Komplex als cis/trans- Gemisch vorliegt. Das temperaturabhängige NMR-Spektrum läßt ein Einfrieren der Rotation um die Ring-Kobaltachse unterhalb -30° erkennen.

Da der C_2B_2N-Ring ein potentieller Zweielektronenakzeptor ist, sollten mit Einelektronendonorfragmenten Tripeldeckerkomplexe entstehen. Thermische Umsetzungen mit Zweikernkomplexen wie $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$, $[(C_5H_5)Ni(CO)]_2$ und $Mn_2(CO)_{10}$ führten jedoch nicht zum Erfolg. Neben Hexamethylborazin konnten $(C_2B_2N)Mn(CO)_3H$, $[(CO)_3Mn]_2(C_2B_2N)$ und $(C_5H_5)Ni(C_2B_2N)$

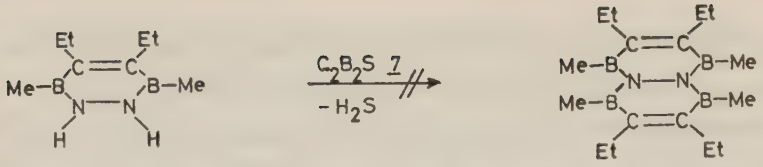
MS-spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden. Wegen der geringen thermischen Beständigkeit des C_2B_2N-Heterocyclus sollten mithilfe des Dianions $[C_2B_2N]^{2-}$ Zweikernkomplexe aufgebaut werden. Vermutlich entsteht $[C_2B_2N]^{2-}$ in THF durch Reduktion von 18 (C_2B_2N) mit einem Kalium-Spiegel, das sich mit $NiCl_2$ in geringem Umfang zu $(C_2B_2N)_2Ni$ umsetzt. Jedoch führte die Reaktion mit $(C_5H_5)Fe(CO)_2I$ und $(CO)_5MnBr$ nur zu C_2B_2N-freien Zweikernkomplexen.

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau von Tripeldeckersandwichkomplexen wurde durch Umsetzung des Zweikernkomplexes $[(C_2B_2N)_2Co(CO)_2]_2$ mit C_2B_2N untersucht, wobei aber nicht die erwartete Einschiebung von C_2B_2N unter Eliminierung von vier CO-Gruppen, sondern Zersetzung der Komponenten auftrat. Wird C_2B_2S anstelle von C_2B_2N eingesetzt, dann entsteht unter vollständiger Verdrängung der C_2B_2N-Liganden der schon bekannte Tripeldeckersandwich Tristhiadiborolendicobalt:

$$[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2 + C_2B_2S \longrightarrow \tfrac{1}{3}\,(C_2B_2S)_3Co_2 + CO + (C_2B_2N)$$

Diese Ergebnisse lassen insgesamt eine geringe Bildungstendenz für Tripeldeckerkomplexe mit C_2B_2N in Brückenstellung erkennen.

Wie beschrieben reagiert der C_2B_2S-Heterocyclus nicht mit $R\text{-}NH_2$ zum C_2B_2N-Ring. Erwartungsgemäß wurde mit wasserfreiem Hydrazin nicht der Fünf-, sondern der Diazadiborin-Ring 19 erhalten, dessen chemische und physikalische Eigenschaften mitgeteilt werden.



19 21

Die weitere Umsetzung von 19 mit C_2B_2S zu dem Bicyclus 21 gelang nicht.

Als π^6-Ligand bildet $C_2B_2N_2$ mit dem $Cr(CO)_3$-Fragment einen bemerkenswert stabilen Komplex, von dem eine Röntgenstrukturanalyse (G. Huttner) vorliegt.

$$C_2B_2N_2 + Cr(CO)_6 \xrightarrow[CH_3CN]{} (C_2B_2N_2)\cdot Cr(CO)_3 + 3\ CO$$

Das $C_2B_2N_2$ System ist hexahapto an $Cr(CO)_3$ gebunden; die elektronenreichen Stellen des Ringes dirigieren die CO-Gruppen in trans-Stellung. Die Boratome befinden sich ≈ 0,1 Å unter der durch Kohlenstoff- und Stickstoffatome definierten Ebene. Die Bildungslängen und -Winkel sind mit denen des isoelektronischen Borazin-tricarbonylchroms vergleichbar. Kurze =C-B-, B-N und N-N- Abstände lassen π-Bindungsanteile vermuten.

VI. Experimenteller Teil

VI. 1) Allgemeines

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem, getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Sauerstoff wurde katalytisch entfernt. Die Lösungsmittel wurden von Natrium oder Kalium abdestilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Schmelzpunkte wurden im abgeschmolzenen Röhrchen in einem Schmelzpunktapparat nach Kofler bestimmt. Die C, H, N Analysen wurden von Herrn R. Pfeiffer und Frl. Hetche in der analytischen Abteilung des FB Chemie, Marburg durchgeführt. Die Analyse des Komplexes XXI wurde von der Fa. Bernhardt, Fritz-Pregl-Str.24, 527 Gummersbach vorgenommen. Die chromatographischen Trennversuche wurden mit silanisiertem Silicagel Korngröße 0,063-0,2 mm (Merck), das 3 Tage bei 170° im Vakuum getrocknet und in Abständen von ca. zwei Stunden mit Stickstoff belüftet wurde, durchgeführt. ^{1}H-NMR-Spektren wurden am Gerät Varian T 60 registriert, an den Geräten Varian HA 100, XL 100 und CFT 20 wurden ^{1}H-, ^{11}B- und ^{13}C-NMR-Spektren von den Herren Dr. Berger und Mbonimana sowie Frau Filbrandt aufgenommen. Temperaturabhängige Spektren wurden am Gerät Varian A 60 und XL 100 registriert. Als Standard diente, wenn nicht anders vermerkt, internes TMS oder externes $BF_3 \cdot OEt_2$, oder es wurden die Lösungsmittelsignale als Standard benutzt und auf TMS umgerechnet.
Die IR-Spektren wurden in einer KBr-Küvette mit einer Schichtdicke von 0,05 mm am Gerät Perkin Elmer 457 aufgenommen.

Raman-Spektren wurden in einer abgeschmolzenen Kapillare von Herrn F. Schmock am Gerät Cary 82 vermessen.

Die Massenspektren wurden von den Herren Kunkel und Wittkamp mit den Geräten CH 4 und CH 7 der Firma MAT Bremen registriert. Die dabei gemessenen Intensitäten sind den m/e-Werten in Klammern nachgestellt.

Herrn Dipl.Chem. J. Heck danke ich für die Hilfe bei der Probenvorbereitung und der Aufnahme der ESR-Spektren des $(C_2B_2N)Ni(C_5H_5)$-Komplexes und der Reduktionsversuche.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:
$Na[Et\text{-}C{\equiv}C\text{-}BEt_3]$ [121], $Me_2N\text{-}BClEt$ [122], $(Me_3Si)_2NMe$ [123], $(Me_3Si)_3N$ [124], $(Me_3Sn)_2NMe$ [125], $(Bu_3Sn)_2NMe$ analog [125], $Mn(CO)_5Br$ [126], $(C_5H_5)Fe(CO)_2I$ [127], wasserfreies Hydrazin [128].

Folgende Chemikalien waren im Arbeitskreis vorhanden:
Hexin-3, Butin-2, Propin, $Fe_2(CO)_9$, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $(C_5H_5)Co(CO)_2$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Co_2(CO)_8$, $[(C_5H_5)NiCO]_2$, $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$, $Cr(CO)_6$

VI. 2) Beschreibung der Versuche

Versuch 1 : Umsetzung von $Na[Et-C\equiv C-BEt_3]$ mit Dimethylaminoethylchlorboran

Ansatz : 2,7 g (22,7 mMol) $Me_2N-B(Et)Cl$
3,9 g (22,4 mMol) $Na[Et-C\equiv C-BEt_3]$

Durchf. : Bei RT wird zum Na-Salz in 10 ml Ether das Aminoboran in 50 ml Ether langsam getropft und über Nacht gerührt. Der gebildete Niederschlag (NaCl) wird abgefrittet und das Filtrat destilliert. Bei 60-70°/80 Torr siedet eine farblose Flüssigkeit, die als Diethyl(dimethylamino)-boran identifiziert wird. Bei 100°/0.5 Torr destilliert eine weitere Fraktion, die ein unstrukturiertes NMR-Spektrum ergibt. Im Massenspektrum finden sich Bruchstücke, die von der gesuchten Verbindung herrühren können. Im Destillationsrückstand verbleibt ein zähes Öl.

Ausb. : 2,0 g (17,7 mMol, 80 %) Et_2B-NMe_2
60-70°/80 Torr Ref.129):25-26°/15 Torr
0,5 g Fraktion 2
100°/0.5 Torr

Ergebnis : Die Umsetzung liefert zu 80 % Diethyl(dimethylamino)boran sowie eine Mischung weiterer, nicht identifizierter Produkte.

Versuch 2 : Verbesserte Darstellung von 3,4-Diethyl-2,5-diiod-thiadiborolen

Ansatz : 14,4 g (36,7 mMol) BI_3
6,24 g (12,2 mMol) $(IBS)_3$
3,9 ml (34,3 mMol) Hexin-3

Durchf. : BI_3 und $(IBS)_3$ werden in 20 ml siedendem Hexan vorgelegt und im Laufe von 2,5 h das Hexin-3 in 20 ml Hexan zugetropft, wobei sich sofort Iod bildet. Es wird im HV aufgearbeitet. Bei 80°/0.1 Torr sublimiert gelbes Diiodthiadiborolen 12.

Ausb. : 9.4 g (24,1 mMol; 70,3 %) 13, Fp: 114-16°

Ergebnis : Das beschriebene Verfahren liefert auch bei größeren Ansätzen um ca. 20 % höhere Ausbeuten an 13.

Versuch 3 : Umsetzung von Acetylen bzw. Propin analog Versuch 2

Durchf. : Zur Dosierung des Alkins werden 250-2000 ml Kolben evakuiert und mit über P_4O_{10} getrocknetem Alkin gefüllt. Mit einem N_2-Strom wird das Alkin in siedende Lösungen von BI_3 und $(IBS)_3$ geleitet. Nach 2-3 h wird am HV aufgearbeitet. Aus zähem Rückstand destillieren Iod und geringe Mengen Öle, die im NMR-Spektrum zwischen 7,0-0,5 ppm mehrere, teils verbreiterte Signale zeigen.

Wurden die Produkte nach dem Entfernen des LM und des Iods in Hexan aufgenommen und mit $Fe_2(CO)_9$ umgesetzt, so war zwar Gasentwicklung zu beobachten, aber am HV bis 140° kein Produkt isolierbar.

Ergebnis: Die Umsetzung nach Versuch 2 läßt sich nicht auf Acetylen oder Propin übertragen.

Versuch 4: Darstellung von 2.5-Diiod-3.4-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen 14

Ansatz: 4,4 g (11,2 mMol) BI_3 in 20 ml
2,1 g (4,2 mMol) $(IBS)_3$ Hexan
1 ml ≙
0,691 g (12,8 mMol) Butin-2 in 50 ml Hexan

Durchf.: Analog Versuch 1. Bei 40-95° destillieren Öl und Kristalle, die durch nochmalige Sublimation nicht zu reinigen sind. Aus Hexan wird umkristallisiert, man erhält 0.1 g gelbe Kristalle.

Ausb.: 0.1 g (0,28 mMol; 2,2 %) 14

^1H-NMR: S, 2,20 ppm in CS_2, ext. TMS

Ergebnis: 2.5-Diiod-3.4-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen entsteht in geringer Ausbeute aus Butin-2 , BI_3 und $(IBS)_3$. (C,H-analytische Bestimmung wegen der großen Empfindlichkeit von 14 als $Fe(CO)_3$-Komplex).

Versuch 5: Darstellung von 2,5-Diiod-3,4-dimethyl-1.2.5-thiadiborolen-tricarbonyleisen 16

Ansatz : 0,3 g (0,83 mMol) 14
0,3 g (0,97 mMol) $Fe_2(CO)_9$

Durchf. : Die Komponenten werden in 10 ml Benzol bis zum Ende der Gasentwicklung am RF erhitzt und am HV aufgearbeitet. Bei 80°/0,1 Torr sublimieren rote Kristalle.

Ausb.: : 0,1 g (0,2 mMol; 24 %) 14·$Fe(CO)_3$ Fp: 126°

^{1}H-NMR: : 2,1(S) ppm in CS_2; ext. TMS

IR : ν_{CO} [cm^{-1}] 2078 (2070 sh), 2035, 2015 (1995 sh) (C_2Cl_4)

MS : m/e 502 (17) M^+, 474 (49) $\{M-CO\}^+$, 446 (63) $\{M-2\ CO\}^+$, 418 (100) $\{M-3\ CO\}^+$, 291 (63) $\{M^+-3\ CO, -I\}^+$, 183 (39), FeI^+, 56 (40) Fe^+

$C_7H_6B_2FeI_2SO_3$	C	H	I
501,40			
	ber.: 16,77	1,21	50,62
	gef.: 16,26	1,41	50,43

Ergebnis : 14 bildet mit $Fe_2(CO)_9$ thermisch den Komplex 14·$Fe(CO)_3$.

Versuch 6: Umsetzung von 3,4-Diethyl-2,5-Dimethyl-1,2,5-thiadiborolen mit Methylammoniumhydrochlorid

Ansatz : 3,2 g (19,5 mMol) C_2B_2S, 7
1,6 g (23,7 mMol) H_2N-Me·HCl

Durchf. : Die Komponenten werden 8 h in 30 ml Benzol am Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt, nach 3 h ändert sich das Spektrum der Reaktionslösung nicht mehr sichtbar. Vom weißen Rückstand wird abgehebert und die klare Lösung eingeengt. Dabei fällt noch etwas weißer Niederschlag aus. Mit Pentan wird die Fällung vervollständigt und abgefrittet. Bei 50-60°/Torr destilliert 0,4 g einer farblosen Flüssigkeit, die ein komplexes NMR-Spektrum zeigt.

Ergebnis : C_2B_2S reagiert mit Methylammoniumhydrochlorid zu einem Gemisch nicht identifizierter Produkte.

Versuch 7: Umsetzung von 7 und Methylamin im Verhältnis 1 : 1

Ansatz : 2,7 g (16,3 mMol) C_2B_2S, 7
0,5 g (16,3 mMol) H_2N-Me (0,7 ml)

Durchf. : Das Amin wird in ein graduiertes Schlenkgefäß einkondensiert und in eine siedende Lösung des C_2B_2S in 25 ml Toluol geleitet. Mit einem N_2-Strom wird versucht, sich bildendes H_2S zu entfernen, da die Gasentwicklung sehr mäßig ist. Nach Abkühlung der Lösung wird vom weißen Niederschlag abgefrittet und destilliert. Bei 80-90°/10 Torr destilliert stark verunreinigtes C_2B_2S,

dessen Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum verbreitert erscheinen.

Ausb. : 0,8 g Flüssigkeit

Ergebnis : Methylamin reagiert nicht stöchiometrisch mit C_2B_2S.

Versuch 8: Umsetzung von C_2B_2S mit Anilin

Ansatz : 0,85 g (5,1 mMol) C_2B_2S, 7 in 20 ml Toluol
0,47 ml (5,1 mMol) C_6H_5-NH_2 in 20 ml Toluol
0,48 g

Durchf. : Zum C_2B_2S in siedender Lösung wird langsam Anilin getropft. Nach 1 h ist die Gasentwicklung beendet. Beim Abkühlen fällt ein weißer Niederschlag, der kein Bor enthält. Es wird abgefrittet und destilliert. Bei 95-105°/0,1 Torr erhält man eine mit Kristallen vermengte Flüssigkeit (0,2 g), die aus Benzol/Hexan umkristallisiert und als N-Triphenyl-trimethylborazin identifiziert wird.

Ausb. : 0,11 g (0,3 mMol)$(C_6H_5\text{-N-B-}CH_3)_3$, 18 % bez. auf Anilin, Fp. 264-66° (Ref. 130): 264-67°)

MS : m/e 351 (100 %), M^+

Ergebnis : Bei der Umsetzung mit Anilin werden neben den B-S die =C-B -Bindungen des C_2B_2S gespalten.

Versuch 9: Umsetzung von C_2B_2S mit tert. Butylamin

Ansatz : 4,0 g (2,41 mMol) C_2B_2S, 7, 25 ml Toluol
1,76 g (2,41 mMol) $H_2N\text{-}CMe_3$ ≙ 2,5 ml

Durchf. : Das tert. Butylamin wird mit einem N_2-Strom in die siedende Lösung des C_2B_2S geleitet. Dabei beobachtet man nur mäßige Entwicklung von H_2S. Da die Umsetzung im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht vollständig ist, werden 1,5 ml tert. Butylamin nachgegeben und bis zum Ende der Gasentwicklung (3 h) am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert bei 120°/10 Torr 0,8 g Flüssigkeit, die ein komplexes ^{1}H-NMR-Spektrum, das u.a. die Signale des C_2B_2S enthält, aufweist. Im MS finden sich das Molekülion und Fragmente von C_2B_2S sowie einer Verbindung m/e = 207 (6,4 %), das einer nicht cyclischen Diborylaminoverbindung $C_{12}H_{26}B_2N$ entspricht.

Ergebnis : Die Umsetzung von tert. Butylamin und C_2B_2S verläuft nicht im Verhältnis 1 : 1 und liefert kein tert. Butyl-1,2,5-azadiborolen.

Versuch 10: Umsetzung von 3,4-Diethyl-2,5-diphenyl-1,2,5-thiadiborolen mit Methylamin

Ansatz : 4,7 g (16,2 mMol) Diphenyl-C_2B_2S in 30 ml Toluol
0,5 g (16,1 mMol) $H_2N\text{-}CH_3$ ≙ 0,7 ml

Durchf. : Analog Versuch 7. Nach Entfernung des Lösungsmittels zeigt ein ^{1}H-NMR-Spektrum des in CCl_4 teilweise löslichen, schmierig-weißen Rückstandes die Signale der Ausgangsverbindung sowie unstrukturierte Signale von Verunreinigungen.

Ergebnis : 3.4-Diethyl-2,5-diphenyl-1,2,5-thiadiborolen reagiert nicht mit Methylamin zum entsprechenden 1,2,5-Azadiborolen.

Versuch 11: Umsetzung von C_2B_2S mit N-Lithiomethylamin

Ansatz : 1,0 g (6,02 mMol) C_2B_2S, 7
0,23 g (6,2 mMol) HLiN-Me

Durchf. : Das metallierte Amin wird in 20 ml Benzol aufgeschlämmt und zum C_2B_2S in 10 ml Benzol getropft. Nach 2 h wird von einem schleimigen,weißen Niederschlag, in dem durch Flammfärbung Li nachweisbar ist, abgefrittet und destilliert. Bei 73°/10 Torr destilliert eine farblose Flüssigkeit, die im ^{1}H-NMR-Spektrum neben Signalen von Verunreinigungen zwei Singuletts, ein Quartett und ein Triplett aufweist, die durch Vergleich als Signale des gesuchten C_2B_2N identifiziert werden können. Im Massenspektrum der Flüssigkeit findet sich neben dem Molekülion des C_2B_2N m/e = 163 (23 %) auch Hexamethylborazin m/e = 165 (14 %) und andere Produkte.

Rohausbeute: 0,23 g

Ergebnis : Auf die beschriebene Weise entsteht das C_2B_2N in stark verunreinigter Form.

Versuch 12: Umsetzung von C_2B_2S mit $(Me_3Si)_3N$

Ansatz : 0,9 g (5,4 mMol) C_2B_2S, 7
1,25 g (5,4 mMol) $(Me_3Si)_3N$
20 ml Benzol

Durchf. : Die Komponenten werden 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei findet keine Umsetzung statt. Bei 24 h Rückfluss tritt ebenfalls keine Reaktion ein. Bei 70-85°/10 Torr erhält man insgesamt 1,5 g der Edukte im Gemisch zurück.

Ergebnis : C_2B_2S reagiert nicht mit Nonamethyltrisilazan.

Versuch 13: Umsetzung von C_2B_2S mit Heptamethyldisilazan, Bildung des 3,4-Diethyl-1,2,5-trimethyl-1,2,5-azadiborolens (C_2B_2N), 18

Ansatz : 1,5 g (9,0 mMol) C_2B_2S, 7
1,5 g (8,6 mMol) $(Me_3Si)_2NMe$

Durchf. : Die Komponenten werden bei Raumtemperatur in 10 ml CCl_4 gerührt. Nach 4 Tagen zeigt das ^1H-NMR-Spektrum keine C_2B_2S-Signale mehr. Bei der destillativen Aufarbeitung erhält man C_2B_2N, das mit $(Me_3Si)_2S$ und $(Me_3Si)_2NCH_3$ verunreinigt ist. Nochmalige Destillation ergibt keine vollständige

Trennung. Das C_2B_2N wird durch Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren mit sauberem Produkt identifiziert (s.u.).

Erhalten : 0,34 g (2,08 mMol, 23 %) verunreinigtes Produkt Kp. 80-85°/10 Torr

2. Ansatz : 2,3 g (13,9 mMol) C_2B_2S, 7
2,0 g (11,4 mMol) $(Me_3Si)_2NMe$

Durchf. : Die Komponenten werden drei Tage in THF gerührt, dabei erfolgt keine Änderung im ^{1}H-NMR-Spektrum. Bis zur Beendigung der Reaktion muß drei Tage am Rückfluss erhitzt werden. Das $(Me_3Si)_2S$ wird mit $FeCl_2$ entfernt (s. Versuch 17), bei 77-85°/10 Torr destillieren 0,52 g (3,2 mMol, 28 %) verunreinigtes C_2B_2N.

Ergebnis : Die Umsetzung von C_2B_2S mit Heptamethyltrisilazan liefert in einer lösungsmittelabhängigen Reaktion das gesuchte C_2B_2N in unreiner Form.

Versuch 14: Umsetzung von C_2B_2S mit Heptamethyldistannazan

Ansatz : 2,85 g (17,2 mMol) C_2B_2S, 7, 10 ml Benzol
6,1 g (17,2 mMol) $(Me_3Sn)_2N$-Me in 10 ml Benzol

Durchf. : Bei Raumtemperatur wird das Stannazan zum C_2B_2S getropft. Da die Reaktion exotherm verläuft, wird mit einem Wasserbad gekühlt. Nach 30 min. zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum vollständige Umsetzung an,

ohne daß erkennbare Mengen an Nebenprodukten entstehen. Bei 80-85°/10 Torr destillieren 3,15 g einer fast farblosen Flüssigkeit, in deren ^{1}H-NMR-Spektrum neben den Signalen des C_2B_2N noch ein Singulett des Hexamethyldistannthians (Kp. 107°/11 Torr) bei 0,32 ppm (CCl_4) auftritt. Durch Abkühlen des Produkts in 20 ml Pentan auf -78°C läßt sich keine Trennung erzielen. Durch Integration wurde NMR-spektroskopisch die Menge des erhaltenen C_2B_2N zu ca. 1,7 g (60 % d. Th.) bestimmt.

Ergebnis : Auf die beschriebene Weise erhält man ein schwer trennbares Gemisch von C_2B_2N und Hexamethyldistannthian.

Versuch 15: Umsetzung von C_2B_2S mit Bis-(tributylstannyl)-methylamin

Ansatz : 2,1 g (12,7 mMol) C_2B_2S, 7, 40 ml Pentan
7,7 g (12,7 mMol) $(Bu_3Sn)_2$-NMe in 30 ml Pentan

Durchf. : Analog Versuch 12. Man erhält bei 85-90°/10 Torr eine Fraktion (0,65 g), die im ^{1}H-NMR-Spektrum neben den erwarteten Signalen des C_2B_2N auch unstrukturierte Alkylsignale zeigt.

Rohausb. : ≈ 0,65 g (≈ 30 %)

Ergebnis : Die Verwendung des höhersiedenden Stannylamins ergibt keine destillativ sauber trennbaren Reaktionsprodukte.

Versuch 16: Umsetzung von C_2B_2S und $(Me_3Sn)_2$-NMe in Gegenwart von Me_3SnI

Ansatz : 14,9 g (38,2 mMol) 3,4-Diethyl-2,5-diiod-thiadiborolen in 50 ml Hexan
13,8 g (77,1 mMol) $Sn(Me)_4$
13,6 g (38,2 mMol) $(Me_3Sn)_2NMe$ in 20 ml Hexan

Durchf. : Das Diiodthiadiborolen wird in Hexan aufgeschlämmt und bei RT (Wasserbad) mit $SnMe_4$ versetzt. Im Laufe von 2 h löst sich alles, nach 5 h ist die Lösung blaßgrün. Das Stannazan wird bei RT zugetropft und über Nacht gerührt. Nach Abzug des Lösungsmittels wird über eine 20 cm Vigreux-Kolonne bei 10 Torr destilliert.

	Kp.	Menge	Bestandteile
Fr. I	70°	23,4 g	C_2B_2N + Me_3SnI
Fr. II	70-100°	1,9 g	C_2B_2N + $(Me_3Sn)_2S$
Fr. III	100-115°	10,7 g	$(Me_3Sn)_2S$ (107°/11)

Fr. I wird in 30 ml Pentan gelöst und auf -78°C gekühlt. Vom ausgefallenen Me_3SnI wird die Lösung mit einer Tauchfritte abgezogen. Der Vorgang wird noch zweimal mit Pentan wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden nochmals bei 10 Torr destilliert. Bis 85°C destillieren 2,6 g mit wenig Me_3SnI verunreinigtes Produkt, danach bei 85° 0,9 g ^{1}H-NMR-spektroskopisch sauberes C_2B_2N. Nochmalige Destillation der Fraktion II liefert 1,1 g C_2B_2N mit geringen Anteilen $(Me_3Sn)_2S$. Die

Reinigung analog Versuch 17 und 18 ergibt 2,1 g sauberes Produkt.

Ausb. : 2,1 g (12,9 mMol, 34 % d. Th. bez. auf Diiodthiadiborolen) C_2B_2N, Kp. 85°/10 Torr

^{1}H-NMR :

=C-B	N-CH_3	-CH_2	-CH_3	B-CH_3	LM
	2,57	2,07	0,87	0,52 ppm	CCl_4
	2,60	2,08	0,87	0,52	CS_2
	2,54	2,15	0,95	0,52	C_6H_6
	(S,3)	(Q,4)	(T,6)	(S,6)	
156,2	29,1	21,0	14,6	0,9	$CDCl_3$

^{13}C-NMR 50 %ige Lösung, int.Standard $CDCl_3$

^{11}B-NMR 55,6 (CCl_4), 55,8 (CS_2), 54,9 (C_6H_6) ppm

IR : ν C=C : 1581 cm^{-1} (CCl_4)

MS m/e : 163 (50) M^+, 148 (38) $\{M-CH_3\}^+$, 135 (79) $\{M-C_2H_4\}^+$ 134 (69) $\{M-C_2H_5\}^+$, 120 (73) $\{M^+-C_2H_4, -CH_3\}^+$, 106 (100) $\{M-C_2H_5, -C_2H_4\}^+$, 82 (49) $\{M-C_6H_9\}^+$, 66 (47) $\{CH_3B-N-BCH_3\}^+$

$C_9H_{19}B_2N$
162,73

Da von der an Luft selbstentzündlichen Flüssigkeit keine korrekten Analysen erhalten wurden, wird das C_2B_2N in Form seiner Komplexe charakterisiert (z. B. Versuch 19).

Ergebnis : Aus C_2B_2S und Heptamethyldistannazan entsteht das gesuchte 3,4-Diethyl-1,2,5-trimethyl-1,2,5-azadiborolen. Die Reinigung mit physikalischen Methoden ist mit großen Ausbeuteverlusten verbunden.

Versuch 17: Chemische Abtrennung von $(Me_3Sn)_2S$

Ansatz : 1,1 g C_2B_2N, verunreinigt mit $(Me_3Sn)_2S$
0,5 g $FeCl_2$, wasserfrei

Durchf. : Die Komponenten werden in 20 ml THF 24 h gerührt. Danach wird vom schwarzen Niederschlag abgefrittet, nachgewaschen und destilliert. Das bis 80°/10 Torr übergehende Gemisch aus Me_3SnCl und C_2B_2N wird in eine eisgekühlte Vorlage getrieben. Von 80-85°/10 Torr destilliert 0,74 g C_2B_2N, in dem keine Sn-Verbindungen ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachweisbar sind.

Ergebnis : Die chemische Abtrennung von $(Me_3Sn)_2S$ gelingt mit $FeCl_2$.

Versuch 18: Abtrennung von Me_3SnI als Me_3SnCl

Ansatz : 5,4 g C_2B_2N, verunreinigt mit Me_3SnI

Durchf. : Das durch dreimaliges Ausfrieren vorgereinigte C_2B_2N wird in 30 ml Hexan gerührt und tropfenweise mittels einer Injektionsspritze mit einer Hexan/$AsCl_3$ Lösung (50 Vol.%) versetzt. Es fällt sofort gelb-oranges AsI_3 aus. Das Ende der Umsetzung erkennt man, wenn bei stillstehendem Rührer aus der überstehenden Lösung bei Zugabe eines Tropfens Hexan/$AsCl_3$ nur noch eine leichte Trübung entsteht. Es werden noch drei weitere Tropfen zugegeben und 3 h gerührt. AsI_3 wird

abgefrittet und das Filtrat destilliert. Bis 75°/10 Torr werden Me_3SnCl und geringe Mengen C_2B_2N in die Vorlage getrieben, danach destilliert bei 80-85°/10 Torr reines C_2B_2N. Zurück bleiben nur geringe Mengen zäher Öle. Die Überdosierung von $AsCl_3$ verschlechtert die Ausbeute.

Ausb. : 2,9 g C_2B_2N

Ergebnis : Die Abtrennung von Me_3SnI gelingt als Me_3SnCl.

Versuch 19: Umsetzung von C_2B_2N mit $Fe(CO)_5$

Ansatz : 0,9 g (5,53 mMol) C_2B_2N, 18
1,3 g (6,7 mMol) $Fe(CO)_5$ = 0,9 ml

Durchf. : Die Komponenten werden in 80 ml THF bestrahlt. Nach Ende der CO-Entwicklung (6 h) wird THF bei Normaldruck abdestilliert. Aus dem Rückstand destilliert bei 50°/0,01 Torr ein gelboranges Öl.

Ausb. : 0,35 g (1,17 mMol, 21 %) $(C_2B_2N)\cdot Fe(CO)_3$, Kp. 50°/0,01

δ ^{1}H-NMR :

$-CH_2$	$N-CH_3$	$-CH_3$	$B-CH_3$	
1,50-2,37	1,82	1,10	0,62	ppm (C_6D_6)
M,4	S,3	T,6	S,6	

$J_{CH_2-CH_3}$ = 7,5 Hz

δ ^{11}B-NMR : 21,0 ppm in C_6D_6

IR : ν CO [cm^{-1}] 2045, 1977 in C_2Cl_4

MS : 303 (10) M^+, 275 (15) $\{M-CO\}^+$, 247 (62) $\{M-2CO\}^+$, 219 (41) $\{M-3CO\}^+$, 203 (100) $\{LFe-CH_4\}^+$, 191 (22) $\{LFe-C_2H_4\}^+$, 163 (5) L^+, 111 (13) $\{(CH_3)_4B_2N_2H\}^+$ 82 (11) $C_6H_{10}^+$, 81 (16) $(CH_3B)_2NCH_3)^+$, 56 (9) Fe^+, 55 (16) $\{CH_3B-NCH_3\}^+$, 41 (28) $C_3H_5^+$, 28 (11) CO^+

$C_{12}H_{19}B_2FeNO_3$ 302,76	C	H	N
ber.	47,60	6,32	4,63
gef.	48,26	6,34	4,63

Ergebnis : Aus $Fe(CO)_5$ und C_2B_2N entsteht photochemisch der Komplex $(C_2B_2N)\cdot Fe(CO)_3$.

Versuch 20: Darstellung von 3,4-Diethyl-1,2,5-trimethyl-azadiborolenyl-(cyclopentadienyl)-cobalt

Ansatz : 0,45 g (2,76 mMol) C_2B_2N, 18
0,5 g (2,78 mMol) $CpCo(CO)_2$

Durchf. : Die Komponenten werden in 10 ml Hexan langsam erwärmt, ab 60° scheint sehr zögernde Gasentwicklung einzusetzen. Nach 6 h RF zeigt das IR der Reaktionslösung noch immer CO-Banden. Daher wird das Lösungsmittel abgezogen und 3 d auf 120° erhitzt. Die Destillation im HV ergibt eine geringe Menge eines nicht identifizierten Vorlaufs und 0,33 g des gesuchten Komplexes als rotes, zähes Öl. Wegen der großen Luftempfindlichkeit der Verbindung wurde die Analyse von der Fa. Bernhard unter Schutzgas vorgenommen.

Ausb. : 0,33 g (1,15 mMol, 42 %) $CpCo(C_2B_2N)$, Kp. 80°/ 0,01 Torr

^1H-NMR :

C_5H_5	CH_2	NCH_3	CH_3	$B-CH_3$	LM
4,18	2,6 - 1,6	1,97	1,27	0,89 ppm	(C_6D_6)
S,5	M,4	S,3	T,6	S,6	

$J_{CH_2-CH_3}$ = 7,5 Hz

^{11}B-NMR : 19,0 ppm in C_6D_6

MS : 287 (100) M^+, 272 (11) $\{M-CH_3\}^+$, 258 (60) $\{M-C_2H_5\}^+$ 244 (35) $\{M-C_3H_7\}^+$, 163 (4) L^+, 124 (28) $\{CpCo\}^+$, 66 (11) $\{(CH_3B)_2N\}^+$, 59 (10) Co^+, 41 (11) $C_3H_5^+$

$C_{14}H_{24}B_2CoN$		C	H	N	Co
286,90	ber.	58,61	8,43	4,88	20,54
	gef.	58,38	8,34	4,96	20,33

Ergebnis : C_2B_2N und $CpCo(CO)_2$ reagieren thermisch zum Komplex $CpCo(C_2B_2N)$ XXI.

Versuch 21: Darstellung von Bis(3,4-Diethyl-1,2,5-trimethyl-1,2,5-azadiborolenyl)-nickel

Ansatz : 0,5 g (3,07 mMol) C_2B_2N in 20 ml Hexan
1,04 g (6,1 mMol) $Ni(CO)_4$ in 10 ml Hexan ≙ 0,8 ml

Durchf. : $Ni(CO)_4$ wird zum C_2B_2N getropft, dabei entweicht sofort CO, und die Lösung färbt sich gelb. Auf dem Wasserbad wird bis zum Ende der Gasentwicklung (3 h) auf 60° erwärmt und dann vom schwarzen

Niederschlag abgefrittet. Am HV werden bis 40° alle leichtflüchtigen Bestandteile abgezogen und die zurückbleibenden gelben Kristalle zweimal aus Pentan umkristallisiert. (Sublimation bei 120°/0,01 Torr führt zu starker Zersetzung, die Ausbeuten betragen dann nur ≈ 2 %). Da sich die Substanz in Pentan gut löst, muß das Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen (mind. -20°C) abgehebert werden. Die Verbindung ist extrem luftempfindlich.

Ausb. : 0,28 g (0,73 mMol, 48 %) $(C_2B_2N)_2Ni$, Fp. 167° (Z.)

^{1}H-NMR :

N-CH_3	-CH_2	-CH_3	B-CH_3	LM
2,47	1,83	1,1	0,23 ppm	C_6H_6
		1,07	0,16	
S,3	M,4	2xT,3	2xS,3	

$J_{CH_2-CH_3}$ = 8 Hz

^{11}B-NMR : 27,1 ppm (C_6D_6)

MS : 384 (12) M^+, 221 (5) $\{LNi\}^+$, 193 (13) $\{LNi - C_2H_4\}^+$, 164 (4) $\{L + H\}^+$, 111 (100) $\{(CH_3)_4B_2N_2H\}^+$, 69 (24) $C_2H_9B_2N^+$, 55 (15) $\{CH_3B\text{-}NCH_3\}^+$, 41 (23) $C_3H_5^+$

$C_{18}H_{38}B_4N_2Ni$		C	H	N
	ber.:	56,28	9,97	7,29
384,17	gef.:	55,33	9,65	7,18

Ergebnis : Bei Umsetzungen im Mol-Verhältnis $Ni(CO)_4$: C_2B_2N = 2 : 1 entsteht bevorzugt $(C_2B_2N)_2Ni$.

Versuch 22: Darstellung von Bis(η-3,4-Diethyl-1,2,5-trimethyl-1,2,5-azadiborolen-μ,η-dicarbonylcobalt)

Ansatz : 1,0 g (6,14 mMol) C_2B_2N in 20 ml Hexan
1,0 g (2,92 mMol) $Co_2(CO)_8$ in 20 ml Hexan

Durchf. : C_2B_2N wird bei RT zum Cobaltcarbonyl getropft und nach Ende der Gasentwicklung vom schwarzen Rückstand abgefrittet. Nach dreimaligem Waschen mit je 2 ml Toluol ist im amorphen Rückstand kein Bor mehr nachweisbar. Das Produkt wird 3 h am Hochvakuum getrocknet, in 10 ml Hexan gelöst und bei -18° auskristallisiert. Man erhält aus der roten Lösung schwarzrote Kristalle, die sich ab 80° im HV zersetzen.

Ausb. : 0,4 g (0,72 mMol, 25 %) $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$, Zers. mit teilw. Schmelzen; ab 90°C erste Veränderungen (runde Kanten), ab 145° rote Schmelze und Feststoff (Gasentwicklung), der bis 200°C nicht schmilzt.

^{1}H-NMR :

N-CH_3	CH_2	CH_3	B-CH_3		LM
2,12	2,05	1,07	0,53	ppm	C_6D_6
2,30	1,83	1,00	0,43		CS_2
S + Q 7		T,6	S,6		

Die NMR-Spektren (^{1}H und ^{11}B) sind temperaturabhängig.

^{11}B-NMR : 27,0 ppm (C_6H_6)
bei tiefen Temperaturen starke Verbreiterung des Signals (CS_2).

IR : ν CO [cm^{-1}] 2004, 1826 (C_2Cl_4)

MS : FD-Spektrum 556 (100) M^+, EI: 528 (3) $\{M-CO\}^+$, 472 (20) $\{M-3CO\}^+$, 444 (2) $\{M-4CO\}^+$, 278 (28) L $Co(CO)_2^+$ 250 (100) $LCoCO^+$, 222 (59) LCo^+, 206 (80) $\{LCo-CH_4\}^+$, 191 (62) $\{LCo-C_2H_3\}^+$, 180 (35) $\{LCo-C_3H_6\}^+$, 163 (10) L^+, 135 (17) $\{L-C_2H_4\}^+$, 120 (12) $\{L-C_2H_4,-CH_3\}^+$, 106 (17) $\{L-C_2H_4,C_2H_5\}^+$, 59 (3) Co^+, 42 (13) $C_3H_6^+$, 28 (27) $C_2H_4^+$, CO^+

$C_{22}H_{38}B_4Co_2N_2O_4$		C	H	N
	ber.:	47,55	5,04	6,89
555,66	gef.:	46,96	5,04	6,99

Ergebnis : $Co_2(CO)_8$ bildet mit C_2B_2N den zweikernigen Komplex $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$.

Versuch 23: Umsetzung von $[CpNiCO]_2$ mit C_2B_2N

Ansatz : 0,8 g (4,9 mMol) C_2B_2N
0,4 g (1,3 mMol) $[CpNiCO]_2$

Durchf. : Die Komponenten werden in 30 ml Benzol 8 h am RF erhitzt, bis die CO-Entwicklung beendet ist. Dann wird von der grünen Lösung das Lösungsmittel abgezogen und die zurückbleibende zähe Schmiere destilliert. Bei 25°/0,01 Torr sublimieren grüne Kristalle (Fp. 176°; Cp_2Ni), danach destilliert bei 40°/0,01 Torr ein gelb-grünes Öl. Bei 80°/0,01 Torr sublimeren gelbe Nadeln, die anhand

des Schmelzpunktes und des ^{1}H-NMR-Spektrums als $(C_2B_2N)_2Ni$ identifiziert werden. Chromatographisch (LM Pentan) erhält man aus dem Öl eine scharf begrenzte grüne Zone, aus der wieder ein grünes Öl mit grünen Kristallen isoliert wird. Am HV kann man die Kristalle bei 25°/0,01 Torr nicht abtrennen, da das Öl gleichzeitig mit in die Vorlage geht. Eine zweite Chromatographie mit Ether/Pentan = 50 : 50 bleibt ebenfalls erfolglos.

Ausb. : 0,12 g Kp. 40°/0,01 Torr

ESR : g = 2,062 (Hexan)

MS : 328 (7) $Cp_2Ni_2C_6H_{10}^+$, 286 (34) $CpNi(C_2B_2N)^+$, 246 (20) $Cp_2Ni_2^+$, 188 (92) Cp_2Ni^+, 163 (6) $C_2B_2N^+$, 123 (100) $CpNi^+$, 82 (50) $C_6H_{10}^+$, 65 (38) Cp^+, 58 (40) Ni^+, 40 (98) CH_3BN^+

Ergebnis : Bei der Reaktion von $[CpNiCO]_2$ mit C_2B_2N entsteht neben Cp_2Ni, $(Cp_2Ni_2)C_2(C_2H_5)_2$ und $(C_2B_2N)_2Ni$ der paramagnetische Sandwich $CpNi(C_2B_2N)$, der nicht rein isoliert werden kann.

.

Versuch 24: Umsetzung von $[CpFe(CO)_2]_2$ mit C_2B_2N

1. Ansatz : 0,7 g (4,3 mMol) C_2B_2N 18

1,5 g (4,3 mMol) $[CpFe(CO)_2]_2$

Durchf. : Die Komponenten werden in 25 ml Mesitylen 7 h

am Rückfluss erhitzt, wobei nur mäßige Gasentwicklung eintritt. Beim Aufarbeiten am HV erhält man neben Ferrocen 0,6 g $[CpFe(CO)_2]_2$ zurück.

2. Ansatz : 1,0 g (6,1 mMol) C_2B_2N 18
2,3 g (6,5 mMol) $[CpFe(CO)_2]_2$

Durchf. : Die Reaktanden werden in Substanz in ein 195° heißes Ölbad getaucht und gerührt. Nach Ende der Gasentwicklung (30 min) wird in THF aufgenommen und vom stark borhaltigen, schwarzen Rückstand abgefrittet. Die rote Lösung wird eingeengt. Bei 25°/0,01 Torr sublimiert Ferrocen, der schwarz-rote Rückstand (1,4 g) enthält kaum Bor und besteht nach dem IR-Spektrum im wesentlichen aus $[CpFe(CO)_2]_2$.

Ergebnis : C_2B_2N und $[CpFe(CO)_2]_2$ reagieren thermisch nicht zu einem Zweikern-Komplex.

Versuch 25: Thermische Umsetzung von C_2B_2N mit $Mn_2(CO)_{10}$ in Mesitylen

Ansatz : 0,4 g (2,46 mMol) C_2B_2N, 18, in 10 ml Mesitylen
1,0 g (2,56 mMol) $Mn_2(CO)_{10}$ in 15 ml Mesitylen

Durchf. : Das $Mn_2(CO)_{10}$ wird in 15 ml Mesitylen vorgelegt und in die siedende Lösung sehr langsam C_2B_2N getropft. Nach 3 h ist die berechnete Menge CO (230 ml, ≈ 10,3 mMol) entwichen. Es wird abge-

frittet, der Rückstand mit etwas THF ausgewaschen und im Vakuum alle leichtflüchtigen Komponenten entfernt. Geringe Mengen (< 0,1 g) $Mn_2(CO)_{10}$ werden zurückgewonnen. Der in Hexan schwerlösliche Rückstand wird in THF gelöst, mit Hexan gefällt und abgefrittet. Man erhält 0,5 g gelbe, an Luft pyrophore Nadeln. Aus diesen erhält man durch Sublimation 0,15 g eines gelb-orangen Feststoffs (120-130°/0,01 Torr), der bei 129° anfängt zu schmelzen, sich jedoch bis 220° zunehmend zersetzt, ohne sich vollständig zu verflüssigen. ^{1}H-NMR- und MS-spektroskopische Daten (hochauflösendes MS) weisen auf eine Komponente $(C_2B_2N)Mn(CO)_3H$ hin, die im Produkt enthalten sein könnte. Wegen der großen Empfindlichkeit der Verbindung wurden keine korrekten Analysenwerte erhalten.

^{1}H-NMR : N-CH_3, CH_2 CH_3 B-CH_3 Mn-H [131]
1,7 ppm 1,0 0,6 -6,9 C_6D_6
Signale verbreitert, wahrscheinlich paramagnetische Beimengungen

IR : ν CO [cm^{-1}] 2080, 2050, 2040, 1985, 1975, 1965 (sh)
1954 (ss, breit) in CCl_4

MS : 303 (8) M^+, 247 (5) $\{M-2CO\}^+$, 219 (100) $\{M-3CO\}^+$, 191 (10) $\{L\cdot Mn-C_2H_4\}^+$, 163 (3) L^+, 82 (6) $C_6H_{10}^+$, 70 (25) $C_5H_{10}^+$, 55 (58) Mn^+, 42 (14) $C_3H_6^+$

Hochauflö-		$C_{12}H_{20}{}^{11}B_2NMnO_3$	$C_{12}H_{20}{}^{10}B^{11}BNMnO_3$
sendes MS :	MG ber.:	303,1010	302,1046
	MG gef.:	303,1012	302,1046

Ergebnis : Unter den Reaktionsprodukten der obigen Umsetzung befindet sich vermutlich der Mn-Hydrid-Komplex $(C_2B_2N)\cdot Mn(CO)_3H$.

Versuch 26: Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit C_2B_2N, 18

Ansatz : 0,38 g (2,33 mMol) C_2B_2N, 18
0,9 g (2,3 mMol) $Mn_2(CO)_{10}$

Durchf. : Bei 140° Ölbadtemperatur werden die Komponenten gerührt. Um sublimierendes $Mn_2(CO)_{10}$ zurückzuspülen, werden einige Tropfen Toluol zugesetzt. Bei Ende der CO-Entwicklung ist noch viel unverbrauchtes $Mn_2(CO)_{10}$ vorhanden, daher werden mit einer Injektionsspritze 0,8 g Ligand nach und nach zugegeben, bis weitere Ligandzufuhr keine CO-Entwicklung mehr verursacht. Es wird in Pentan aufgenommen, vom borhaltigen, schwarzen Rückstand abgefrittet und mit Ether gewaschen. Am HV destilliert bei 80°/10 Torr 0,45 g stark verunreinigtes C_2B_2N und bei 40°/0,01 Torr 0,05 g eines gelben Öls, das ein unstrukturiertes ^{1}H-NMR-Spektrum und breite CO-Banden im Carbonylbereich des IR-Spektrums bei 1900-2100 cm^{-1} aufweist.

Ergebnis : Die thermische Umsetzung in Substanz führt nicht zum gesuchten Tripeldecker-Sandwich $C_2B_2N[Mn(CO)_3]_2$.

Versuch 27: Umsetzung von C_2B_2N mit $[CpFe(CO)_2]_2$ und $Mn_2(CO)_{10}$ in Mesitylen

Ansatz : 1,0 g (6,1 mMol) C_2B_2N 18, 10 ml Mesitylen
1,3 g (3,7 mMol) $[CpFe(CO)_2]_2$
1,4 g (3,7 mMol) $Mn_2(CO)_{10}$

Durchf. : Die Carbonyle werden in 50 ml siedendem Mesitylen vorgelegt und der Ligand langsam zugetropft, wobei zögernde Gasentwicklung eintritt, die nach 2 h beendet zu sein scheint. Vom schwarzen Rückstand wird abgefrittet und mit Hexan zweimal gewaschen. Der Rückstand enthält kein Bor. Beim Aufarbeiten am HV bis 50°/0,01 Torr werden nur Spuren an $Mn_2(CO)_{10}$ bzw. $FeCp_2$ gefunden. Der rote, kristalline Rückstand wird mit Hexan zweimal ausgewaschen (je 5 ml, zurück bleiben 0,6 g $[CpFe(CO)_2]$) und diese Lösung an silanisiertem Silicagel mit Hexan chromatographiert. Man erhält eine gelbe Zone als 1. Fraktion, die laut IR-Spektrum $Mn_2(CO)_{10}$ und weitere Produkte enthält. Bei 100° Ölbadtemperatur überzieht sich im HV die Destillationsapparatur mit einem dünnen Film eines schwach gelblichen Öls, das mit Hexan in eine Vorlage gespült wird. Man erhält ca. 2 mg eines Öls, das nach IR- und MS-Daten die Verbindung C_2B_2N $[Mn(CO)_3]_2$ enthält. In den folgenden chromatographischen Fraktionen, die mit Ether/Hexan-Gemischen erhalten werden, sind IR-spektros-

kopisch nur die Ausgangscarbonyle in geringen Mengen vorhanden.

Ausb. : ≈ 2 mg $(C_2B_2N)\cdot[Mn(CO)_3]_2$ u. a.

IR : ν CO 2030, 1954 cm^{-1} (Hexan)

MS : 441 (1) M^+, 385 (8) $\{M-2CO\}^+$, 357 (20) $\{M-3CO\}^+$, 329 (4) $\{M-4CO\}^+$, 301 (21) $\{M-5CO\}^+$, 273 (25) $\{M-6CO\}^+$, 218 (22) $\{L\ Mn\}^+$, 190 (7) $\{LMn-C_2H_4\}^+$, 163 (3) L^+, 55 (81) Mn^+

Ergebnis : Der Tripeldecker-Komplex $(C_2B_2N)\cdot[Mn(CO)_3]_2$ entsteht bei dieser Umsetzung nur in geringen Ausbeuten. Gemischte Tripeldecker werden nicht gefunden.

Versuch 28: Umsetzung von $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ mit C_2B_2N

1. Ansatz : 0,4 g (2,26 mMol) C_2B_2N, 18
0,7 g (1,26 mMol) $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ in 25 ml Toluol

Durchf. : Es wird 3 h bis zum Ende der Gasentwicklung am Rückfluss erhitzt. Da ein IR-Spektrum der Lösung große Anteile an unumgesetztem $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ zeigt, wird nochmals 0,3 g C_2B_2N zugegeben und 45 min erhitzt, bis der Ausgangskomplex fast verbraucht ist. Es wird abgefrittet und an silanisiertem Silicagel mit Hexan chromatographiert. Man erhält nur eine rote Fraktion, die 90 mg $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ enthält.

2. Ansatz : 0,35 g (2,14 mMol) C_2B_2N, 18
1,19 g (2,14 mMol) $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$

Durchf. : Die Komponenten werden in 80 ml Hexan belichtet (48 h). Danach zeigt das IR-Spektrum keine merkliche Umsetzung. Man gewinnt durch Umkristallisieren bzw. Destillieren 0,9 g $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ und 0,1 g C_2B_2N zurück.

3. Ansatz : 1,1 g (6,75 mMol) C_2B_2N, 18
0,9 g (1,62 mMol) $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$

Durchf. : Die Komponenten werden 45 min ohne Lösungsmittel auf 130° erhitzt und gerührt. Dabei tritt nur geringe Zersetzung des Ausgangskomplexes ein. Man gewinnt 0,5 g C_2B_2N zurück, das mit Hexamethylborazin verunreinigt ist, was durch Zugabe einer authentischen Probe zum ^{1}H-NMR-Spektrum festgestellt wird.

Ergebnis : $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ reagiert nicht weiter zum Tripeldecker-Komplex $(C_2B_2N)_3Co_2$. Bei der thermischen Umsetzung entsteht aus C_2B_2N u. a. Hexamethylborazin.

Versuch 29: Umsetzung von $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ mit C_2B_2S im Mol.-Verhältnis 1 : 1

Ansatz : 0,9 g (1,62 mMol) $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$
0,27 g (1,63 mMol) C_2B_2S, 7
in 40 ml Toluol

Durchf. : Die Komponenten werden 60 min bis zum Ende der Gasentwicklung auf 100° erhitzt. Dann wird abgefrittet, alles Flüchtige im Vakuum entfernt und die zurückbleibende zähe Schmiere in 5 ml Hexan aufgenommen. Bei -18°C fallen 0,22 g schwarze Rauten, die nach Fp. 184°, ^{1}H-NMR-Spektrum sowie Massenspektrum als $(C_2B_2S)_3Co_2$ identifiziert werden.

Ausb. : 0,22 g (0,36 mMol, 66 % d. Th. bez. auf C_2B_2S) $(C_2B_2S)_3Co_2$

Ergebnis : $[(C_2B_2N)Co(CO)_2]_2$ reagiert mit C_2B_2S unter Verdrängung des Azadiborolens und Kohlenmonoxids unter Bildung des Tripeldecker-Sandwichs $(C_2B_2S)_3Co_2$.

Versuch 30: Reduktion des C_2B_2N mit Na/K Legierung und Umsetzung mit $NiCl_2$

Ansatz : 1,75 g (10,75 mMol) C_2B_2N, 18
0,73 g (21,5 mMol) Na/K Legierung Na : K = 1 : 2
3,0 g $NiCl_2$

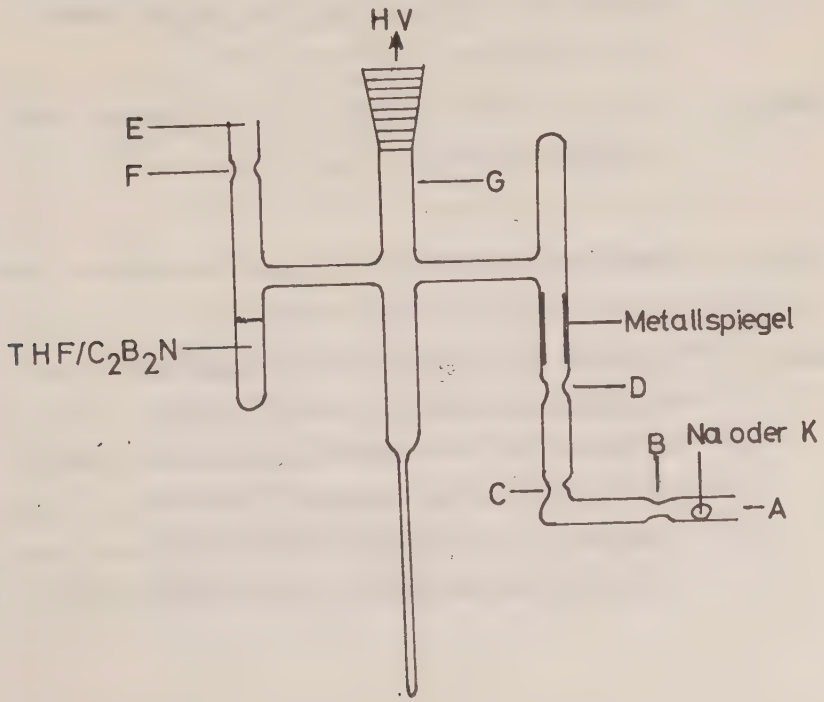
Durchf. : Die Na/K- Legierung wird bei 0° portionsweise zum C_2B_2N in 50 ml THF gegeben. Zunächst überziehen sich die Na/K- Kügelchen mit einer braunen Schicht, nach 45 min ist die Lösung tiefdunkelbraun. Dabei wird nur wenig Na/K Legierung verbraucht. Es wird abgefrittet und das Filtrat über

Nacht mit einem Überschuß an wasserfreiem $NiCl_2$ gerührt. Vom schwarzen Niederschlag wird erneut abgefrittet und destilliert. Bei 80°/0,01 Torr sublimieren 10 mg gelbe Kristalle, die NMR-spektroskopisch als Ni-Sandwich $(C_2B_2N)_2Ni$ identifiziert werden.

Ausb. : ≈ 10 mg (0,03 mMol, < 1 %) $(C_2B_2N)_2Ni$

Ergebnis : Bei der Umsetzung von C_2B_2N mit Na/K Legierung und $NiCl_2$ entsteht in geringen Mengen der Sandwich $(C_2B_2N)_2Ni$.

Versuch 31: ESR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von Na bzw. K mit C_2B_2N



Durchf. : In ein ESR-Rohr wie abgebildet wird bei A das Alkalimetall eingebracht und im N_2-Strom abgeschmolzen. Öffnung E wird verschlossen und im HV das Metall zwischen die Engstellen B und C destilliert. Dann wird unter Vakuum bei B abgeschmolzen und der Vorgang wiederholt, bis bei D abgeschmolzen wird. Es wird mit N_2 belüftet, bei E C_2B_2N und THF eingebracht, E wieder verschlossen, die Lösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren und bei F abgeschmolzen. Dann wird 5 mal entgast und bei G abgeschmolzen. Die Lösung wird mit dem Metallspiegel in Kontakt gebracht, dabei färbt sie sich braun. Nach Kontaktzeiten von 1 min, 1 h und 1 d werden ESR-Messungen vorgenommen. Ein Radikal kann nicht nachgewiesen werden, obwohl der Metallspiegel verbraucht wird.

Ergebnis : Bei der Reduktion von C_2B_2N in THF entsteht kein stabiles Radikal.

Versuch 32: NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von K mit C_2B_2N, 18

Durchf. : Lösungen des C_2B_2N in DME bzw. HMPA werden mit einem Kaliumspiegel in Kontakt gebracht, der sich am oberen Ende des NMR-Rohres befindet. Anschließend werden von den Lösungen ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen. Mit zunehmender Braunfärbung der Lösung entstehen geringe Mengen eines dunklen Nieder-

schlages. In den ^{1}H-NMR-Spektren beobachtet man neben neuen, breiten Signalen die Verschiebung der C-CH_3 und B-CH_3 Resonanzen zu höherem Feld. Im ^{11}B-NMR-Spektrum der DME-Probe beobachtet man neben unstrukturierten Signalen zwischen 40 und 60 ppm bei 5 ppm und -5,6 ppm zwei weitere Signale, von denen das bei -5,6 ppm eine Halbwertsbreite von nur ≈ 57 Hz ≙ 1,8 ppm hat.

Ergebnis : Die Reduktion des C_2B_2N mit K verläuft bei RT offenbar unter teilweiser Zersetzung. Hinweise auf paramagnetische Spezies werden nicht erhalten.

Versuch 33: Umsetzung von C_2B_2N mit K und anschließende Reaktion mit Br-$Mn(CO)_5$

Ansatz : 0,39 g (2,43 mMol) C_2B_2N, 18
0,19 g (4,86 mMol) K
0,2 g (5,9 mMol) Na/K Legierung
1,3 g (4,7 mMol) Br-$Mn(CO)_5$ in 10 ml DME

Durchf. : Das Kalium wird in 10 ml DME erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT das C_2B_2N in 15 ml DME zugegeben. Die Lösung färbt sich sehr langsam braun, daher werden 0,2 g Na/K-Legierung nachgegeben und nach 4 h die braune Lösung abgefrittet. In diese Lösung wird das Br $Mn(CO)_5$ getropft, dabei entwickelt sich nur sehr wenig CO. Im HV erhält man als flüchtiges Produkt aus einem

zähen Rückstand 0,29 g (0,75 mMol, 32 %) $Mn_2(CO)_{10}$

Ergebnis : Aus C_2B_2N und K erhält man in DME eine Lösung mit reduzierender Eigenschaft. Ein Tripeldeckerkomplex $(C_2B_2N)\cdot[Mn(CO)_3]_2$ entsteht nicht.

Versuch 34: Umsetzung von C_2B_2N mit Na/K Legierung in DME und anschließende Reaktion mit $CpFe(CO)_2I$

Ansatz : 0,45 g (2,76 mMol) C_2B_2N, 18
0,18 g (5,52 mMol) Na/K Legierung
1,68 g (5,52 mMol) $CpFe(CO)_2I$

Durchf. : Analog Versuch 33. Bei Zugabe des $CpFe(CO)_2I$ ist kaum Gasentwicklung zu beobachten. Im IR-Spektrum der resultierenden Lösung finden sich die CO-Schwingungen von $[CpFe(CO)_2]_2$ und von $CpFe(CO)_2I$.

Ergebnis : Eine Lösung von Na/K und C_2B_2N in DME reduziert $CpFe(CO)_2I$ zum $[CpFe(CO)_2]_2$.

Versuch 35: Darstellung von 5,6-Diethyl-1,4-dimethyl-2,3-diaza-1,4-diborin ($C_2B_2N_2$), 19

Ansatz : 33 g (84,6 mMol) Diiodthiadiborolen
32,8 g (183,2 mMol) $SnMe_4$ ≙ 25 ml
5,4 g (168,8 mMol) N_2H_4 ≙ 5,4 ml
100 ml Hexan

Durchf. : Das Diiodthiadiborolen wird im Hexan aufgeschlämmt

und mit $SnMe_4$ bei Raumtemperatur methyliert. Nach 5 h wird der größte Teil des gebildeten Me_3SnI durch dreimaliges Ausfrieren (analog Versuch 18) entfernt und unter starkem Rühren in die abgeheberte Lösung bei RT mit einer Pipette das Hydrazin getropft. Da die Reaktion exotherm verläuft, wird mit einem Wasserbad gekühlt. Es bildet sich zunächst ein flockiger Niederschlag, der auf der Lösung schwimmt. Nach 30 min Rückfluß ist die Entwicklung von H_2S beendet, und ein kompakter Niederschlag hat sich abgesetzt.
Es wird abgefrittet und destilliert. Bei 90°/1 Torr sieden 15,4 g einer Flüssigkeit, die aus $C_2B_2N_2$ und $(Me_3Sn)_2S$ besteht. Durch dreimaliges Umkristallisieren bei -78°C aus Pentan erhält man 7,4 g reine Verbindung. Die vereinigten Filtrate werden eingeengt und mit $FeCl_2$ in THF analog Versuch 17 umgesetzt, wodurch nochmals 1,1 g reines $C_2B_2N_2$ erhalten wird.

Ausb. : 8,5 g (51,9 mMol , 61 % bez. auf Diiodthiadiborolen) $C_2B_2N_2$, Kp. 90-95°/1 Torr, Fp. 55°C

^{1}H-NMR :

N-H	CH_2	CH_3	B-CH_3	LM
6,8(2,breit)	2,48(Q,4)	1,00(T,6)	0,42(S,6)	CCl_4
6,7(2,breit)	2,37(Q,4)	0,93(T,6)	0,40(S,6)	CS_2
6,2(2,breit)	2,53(Q,4)	1,07(T,6)	0,50(S,6)	C_6H_6

$J_{CH_2-CH_3}$ = 7,5 Hz; δ (ppm), int. TMS

^{13}C-NMR : C=C CH_2 CH_3 B-CH_3
158,0 breit 24,6 15,9 0,5 ppm
^{19}F Ext. Lock, C_6H_6 ext. Standard, 70°, Schmelze

^{11}B-NMR : 33,9 (CCl_4, CS_2) 32,1 ppm (C_6H_6)

IR (CCl_4) : ν N-H 3445, ν C=C 1559 [cm^{-1}]

MS : 164 (100) M^+, 149 (10) $\{M-CH_3\}^+$, 135 (40) $\{M-C_2H_5\}^+$, 108 (28) $(C_2H_5C)_2BCH_3^+$ oder $\{M-2x\ C_2H_4\}^+$, 107 (38) $\{M-C_2H_4,-C_2H_5\}^+$, 94 (38) $C_6H_{10}BH^+$, 93 (15) $C_6H_{10}B^+$, 82 (14) $C_3H_{10}B_2N^+$, 66 (89) $C_2H_6B_2N^+$, 56 (10) $CH_3B(NH)_2^+$, 42 (34) $C_3H_6^+$, 40 (9) $CH_2B\text{-}NH^+$, 28 (8) $C_2H_4^+$

$C_8H_{18}B_2N_2$ 163,87		C	H	N
	ber.:	58,64	11,07	17,10
	gef.:	58,82	11,27	17,06

Ergebnis : Aus wasserfreiem Hydrazin und 7 entsteht in exothermer Reaktion das 5,6-Diethyl-1,4-dimethyl-2,3-diaza-1,4-diborin.

Versuch 36: Versuchte Aufarbeitung des Rückstandes von Versuch 35

Durchf. : Da im MS des stark borhaltigen Rückstandes von Versuch 35 nur Iod bzw. HI gefunden wird, wird am HV eine Sublimation versucht. Dabei beschlägt die Apparatur innen mit einem weißen Belag, ab etwa 80° Badtemperatur bildet sich ein weißer

Schaum. Bei 100° sollte der Versuch abgebrochen werden. Es wurde mit Stickstoff belüftet, dabei

Achtung! ereignete sich eine Explosion.

Ergebnis : Die Rückstände bei der $C_2B_2N_2$-Darstellung sollten sofort hydrolytisch vernichtet werden.

Versuch 37: Umsetzung von $C_2B_2N_2$ mit C_2B_2S, 7

Ansatz : 0,3 g (1,83 mMol) $C_2B_2N_2$, 19
3 g (18,2 mMol) C_2B_2S, 7

Durchf. : Die Komponenten werden ohne Lösungsmittel auf 140° erhitzt. Da kaum Gasentwicklung zu beobachten ist, wird die Temperatur bis auf 180° gesteigert und dann nach dem Erkalten des Produkts am HV aufgearbeitet. Nach zweimaligem Destillieren sieden bei 100°/0,1 Torr 0,3 g einer gelblichen, viskosen Flüssigkeit mit komplexem NMR-Spektrum. Im MS der Flüssigkeit sind die Peaks der gesuchten Verbindung sowie eventueller Spaltprodukte nur mit geringer Häufigkeit vertreten.

Ergebnis : $C_2B_2N_2$ reagiert mit C_2B_2S unter Bildung undefinierter Produkte.

Versuch 38: Darstellung von 5,6-Diethyl-1,4-dimethyl-2,3-diaza-1,4-diborin-tricarbonylchrom

Ansatz : 0,7 g (4,3 mMol) $C_2B_2N_2$, 19
0,94 g (4,3 mMol) $Cr(CO)_6$

Durchf. : Die Komponenten werden in 80 ml Acetonitril bis zum Ende der CO-Entwicklung bestrahlt (8 h). Dabei bildet sich eine grün-gelbe Lösung, die sich bei 3-stündigem Erhitzen am RF nicht verändert. Am HV wird alles Flüchtige entfernt und der zurückbleibende, gelb-grüne Belag des Kolbens bei 10 Torr mit dem Föhn angeblasen. An den erwärmten Stellen (ca. 80°) färbt sich der Kolbeninhalt tiefrot. Man nimmt nach Reaktionsende mit Ether auf, frittet ab und kristallisiert aus Toluol, dem zur Vervollständigung der Fällung Hexan zugesetzt wird, um. Man erhält 1,1 g rote Kristalle.

Ausb. : 1,1 g (3,7 mMol, 85 %) $(C_2B_2N_2)\cdot Cr(CO)_3$, Fp. 221° Sublimationspunkt: 145°/10^{-3} Torr, starke Zers.

^{1}H-NMR :

N-H	CH_2	CH_3	$B-CH_3$	LM
4,27	2,01-2,7(M,4)	1,02(T,6)	0,43(S,6)	C_6D_6

(S,breit,2) δ (ppm), 100 MHz

$J_{CH_2-CH_3}$ = 7,5 Hz

^{13}C-NMR :

CH_2	CH_3	LM
24,36	16,77 ppm	C_6D_6, int. TMS

^{11}B-NMR : 22,8 ppm (C_6D_6)

IR [cm^{-1}] : ν N-H 3335, 3310 (Nujol)
ν CO 1955, 1870 (Toluol)
ν CO 1965, 1860, 1825 (sh), 1805 (KBr)

MS : 300 (16) M^+, 244 (6) $\{M-2\ CO\}^+$, 216 (70) $\{M-3\ CO\}^+$, 164 (15) L^+, 149 (12) $\{L-CH_3\}^+$, 135 (9) $\{L-C_2H_5\}^+$, 134 (67) $\{L-2\ CH_3\}^+$, 93 (64) $\{L-C_5H_9\}^+$, 66 (17) $CH_4B_2N_2^+$, 52 (100) Cr^+, 42 (10) $C_3H_6^+$, 28 (32) CO^+

$C_{11}H_{18}B_2N_2O_3$		C	H	N
299,89	ber.:	44,06	6,05	9,34
	gef.:	43,94	5,96	9,08

Ergebnis : Aus $C_2B_2N_2$ und in situ erzeugtem $(CO)_3Cr(CH_3CN)_3$ entsteht der gesuchte Komplex, wenn man im Vakuum das dabei entstehende CH_3CN entfernt.

VII. Literatur

1) T.J. Kealy, P.L. Pauson, Nature 168, 1039-40 (1951)
S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, J. Chem. Soc., 632-5 (1952)

2) R. Prinz, H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967)

3) G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, W. Oschmann, Angew. Chem. 89, 43-4 (1977)

4) W. Siebert, M. Bochmann, Angew. Chem. 89, 483-4 (1977)

5) J.A.K. Howard, I.W. Kerr, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton (II), 2466-69 (1975)

6) a) G.E. Herberich, E. Bauer, Chem. Ber. 110, 1167-70 (1977)
b) G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, ibid, 1171-74 (1977)
c) G.E. Herberich, W. Koch, ibid, 816-19 (1977)
d) G.E. Herberich, G. Greiß, ibid, 105, 3413 (1972)

7) a) W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 87, 286 (1975)
b) W. Siebert, R. Full, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch. 31b, 203 (1976)
c) R. Full, Dissertation Würzburg 1976
d) W. Siebert, K. Kinberger, Chem. Ber. 111, 356-60 (1978)

8) G. Schmid, J. Schulze, Angew. Chem. 89, 258-9 (1977)

9) W. Siebert, R. Full, Angew. Chem. 88, 55-6 (1976)

10) J.J. Lagowski, Coord. Chem. Rev. 22, 185-94 (1977)

11) a) H. Nöth, W. Regnet, Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 1-10 (1967)

b) R. Götze, Dissertation München 1976, cit. in 12) S. 276

12) H. Nöth, B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spektra of Boron Compounds, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978

13) H. Nöth, U. Schuchardt, J. Organomet. Chem. 134, 297-303 (1977)

14) W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, Chem. Ber. 111, 823-31 (1978)

15) W. Siebert, K. Kinberger, Angew. Chem. 88, 451-2 (1976)

16) W. Siebert, Th. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann, C. Krüger, Angew. Chem. 88, 850-1 (1976)

17) W. Siebert, W. Rothermel, Angew. Chem. 89, 346 (1977)

18) W. Siebert, M. Bochmann, Angew. Chem. 89, 895-6 (1977)

19) G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, A. Frank, Angew. Chem. 88, 450-1 (1976)

20) a) D.C. Beer, V.R. Miller, L.G. Sneddon, R.N. Grimes, M. Matthew, G.J. Palenik, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3046 (1973)
b) I.R. Pipal, R.N. Grimes, Inorg. Chem. 17, 10-14 (1978)

21) W. Siebert, J. Edwin, M. Bochmann, Angew. Chem. 90, 917-8 (1978)

22) a) A. Salzer, H. Werner, Synth. Inorg. Met.Org. Chem. 2 239 (1972)
b) A. Salzer, H. Werner, Angew. Chem. 84, 949 (1972)
c) E. Dubler, M. Textor, H.-R. Oswald, A. Salzer, Angew. Chem. 86, 125 (1974)

d) H. Werner, B. Ullrich, A. Salzer, J. Organomet. Chem. 141, 339-44 (1977)

23) a) S.P. Kolesnikov, J.E. Dobson, P.S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 100, 999 (1978)
b) W. Siebert, C. Böhle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 90, 558-9 (1978)

24) J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville, R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 98, 3219-24 (1976)

25) K. Wade, Chem. in Britain 11, 177 (1975)

26) K. Barlos, Privatmitteilung, Bortagung Hilchenbach 1977

27) H. Nöth, W. Reichenbach, W. Winterstein, Chem. Ber. 110, 2158-67 (1977)

28) D. Nölle, H. Nöth, W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 235-50 (1974)

29) D. Nölle, H. Nöth, Z. Naturforsch. 27B, 1425-27 (1972)

30) D. Nölle, H. Nöth, Angew. Chem. 83, 112 (1971)

31) a) F. Riegel, Diss. Würzburg 1973, cit. in Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.Werk zur 8. Aufl., Bd. 19, S. 42, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York
b) D. Nölle, H. Nöth, T. Taeger, Chem. Ber. 110, 1643-50 (1977)

32) P. Binger, Angew. Chem. 80, 288-9 (1968)

33) B. Asgarouladi, R. Full, K.-J. Schaper, W. Siebert, Chem. Ber. 107, 34-47 (1974)

34) P. Binger, Tetrahedron Lett., 2675 (1966)

35) J.R. Blackborrow, J. Organomet. Chem. 128, 161-66 (1977)

36) D. Nölle, H. Nöth, W. Winterstein, Chem. Ber. 111, 2465-67 (1978)

37) H. Nöth, W. Winterstein, Chem. Ber. 111, 2469-79 (1978)

38) D. Nölle, H. Nöth, Chem. Ber. 111, 469-479 (1978)

39) H. Nöth, R. Ullmann, Chem. Ber. 108, 3125-31 (1975)

40) K. Barlos, H. Christl, H. Nöth, Liebigs Ann. Chem. 2272-83 (1976)

41) A. Finch, P.J. Gardener, Progr. in Boron Chem. Vol. III, 204 (1970)

42) G.M. Kol'yakova, J.B. Rabinovich, N.S. Vyazankin, Dokl. Akad. Nauk SSR 200, 111 (1971), engl. Concordance 735

43) Ref. 12) S. 20

44) H. Nöth, H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. 16, 357 (1969)

45) J.P. Laurent, J.F. Labarre, J.P. Bonnet, Bull. Soc. Chim. 34, 1148 (1967)

46) Ref. 12) S. 169

47) O.T. Beachley jr., Inorg. Chem. 8, 981 (1974)

48) W. Storch, H. Jackstiess, H. Nöth, G. Winter, Angew. Chem. 89, 494-5 (1977)

49) H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 28, 167 (1971)

50) M. Schmidt, W. Siebert, Chem. Ber. 102, 2752 (1969)

51) H. Nöth, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049-67 (1966)

52) M.R. Chakrabarty, C.C. Thompson jr., W.S. Brey jr., Inorg. Chem. 6, 518 (1967)

53) $\delta^{13}C$ C_6D_6 in Ref. 63,65) 128,7 ppm gegen 127,69 ppm in: G.C. Levy, J.D. Cargioly, J. Mag. Res. 6, 143 (1972)

54) a) W.V. Dahlhoff, R. Köster, Liebigs Ann. Chem., 1625-36 (1975)
b) Ref. 12) S. 18, 20, 31, 32, 42

55) A.O. Clouse, D. Doddrell, S.B. Kahl, L.J. Todd, Chem. Comm. 729-30 (1969)

56) P.D. Ellis, J.D. Odom, D.W. Lowman, A.D. Cardin, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6704-5 (1971)

57) Y. Yamamoto, I. Moritani, J. Org. Chem. 40, 3434-7 (1975)

58) D.W. Lowman, P.D. Ellis, J.D. Odom, Inorg. Chem. 14, 580-2 (1975)

59) F.J. Weigert, J.D. Roberts, Inorg. Chem. 12, 313-6 (1973)

60) H. Nöth, B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 107, 3089-103 (1974)

61) L.W. Hall, J.D. Odom, P.O. Ellis, J. Amer. Chem. Soc. 97, 4527-31 (1975)

62) Y. Yamamoto, I. Moritani, Chem. Lett., 439-40 (1975)

63) Y. Yamamoto, I. Moritani, ibid, 57-58 (1975)

64) Y. Yamamoto, H. Toi, A. Sonoda, S.J. Murahashi, ibid, 1199-200 (1975)

65) W. Mc Farlane, B. Wrackmeyer, H. Nöth, Chem. Ber. 108, 3831-41 (1975)

66) G. Augustin, Diss. Würzburg 1976

67) J.B. Stothers, Carbon-13-NMR-Spectroscopy, Acad. Press, London 1972, S. 49

68) W. Haubold, J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 171 (1974)

69) a) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.Werk z. 8. Aufl., Bd. 23, Borverbindungen Teil 5, S. 57 ff Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1974)
b) A. Meller, Organometal. Chem. Rev. 2, 1-60 (1967)

70) J.L. Adcock, J.J. Lagowski, Inorg. Chem. 12, 2533-8 (1973)

71) A. Meller, R. Schlegel, Monatsh. Chem. 96, 1209 (1965)

72) H. Schmidt, W. Siebert, J. Organometal. Chem. 155, 157-63 (1978)

73) a) I.D. Odom, L.W. Hall, S. Riethmiller, J.R. Durig, Inorg. Chem. 13, 170 (1974)
b) A.K. Holliday, W. Reade, K.R. Seddon, I.A. Steer, J. Organometal. Chem. 67, 1-6 (1974)

74) A. Meller, M. Wechsberg, Monatsh. Chem. 98, 513-32 (1967)

75) T. Totani, H. Watanabe, M. Kubo, Spectrochim. A. A25, 585-92 (1969)

76) H. Watanabe, M. Narisada, T. Nakagawa, M. Kubo, Spectrochim. A. 16, 78 (1960)

77) Mass Spectrometry Vol. 2, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London 1973, S. 199,80 u. Ref. cit. ibid. Vol. 3 (1975), S. 146 ff.

78) R.H. Cragg, A.F. Weston, J. Organometal. Chem. 67, 161-219 (1974) u. Ref. cit.

79) H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. 28, 181-92 (1971)

80) M. Scotti, H. Werner, Helv. Chim. A. 57, 1234-41 (1974)

81) a) H.W. Quinn, J.H. Tsai, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 12, 217 (1969)

b) P.M. Maitlis, Adv. Organomet. Chem. 4, 95 (1966)

82) W. Rothermel, Diplomarbeit 1976, Marburg

83) W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, J. Organometal. Chem. 131, 1-22 (1977)

84) W. Siebert, R. Full, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch. 31b, 65-69 (1976)

85) H. Werner, R. Prinz, E. Deckelmann, Chem. Ber. 102, 95-103 (1969)

86) D.H. Williams, I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 101, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971

87) P. Mc Ardle, A.R. Manning, Chem. Comm., 318 (1970)

88) F.S. Stephens, J. Chem. Soc. (A), 2745-48 (1970)

89) P. Mc Ardle, A.R. Manning, J. Chem. Soc. (A), 2123-28 (1970)

90) P. Mc Ardle, A.R. Manning, Chem. Comm., 1020-21 (1968)

91) F. van Meurs, J.M. van der Toorn, H. van Bekkum, J. Organomet. Chem. 113, 341-51 (1976)

92) W.R. Jackson, C.F. Pincombe, I.D. Rae, S. Thapebinkarn, Aust. J. Chem. 28, 1535-9 (1975)

93) a) L.A. Melcher, J.L. Adcock, G.A. Anderson, J.J. Lagowski, Inorg. Chem. 12, 601-5 (1973)
b) W. Snedden, Advan. Mass Spectrom. 2, 456 (1963)

94) G. Wilke, B. Bogdanovic, Angew. Chem. 73, 756 (1961)

95) R. Pettit, G.F. Emerson, Adv. Organomet. Chem. Vol. I, 1-46 (1964)

96) D.M. Adams, R.E. Christopher, D.C. Stevens, Inorg. Chem., 14, 1562 (1975)

97) H.P. Fritz, Adv. Organomet. Chem. Vol. 1, 240-316 (1964)

98) G.E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, H. Lorenz, Chem. Ber. 110, 760-772 (1977)

99) P.S. Maddren, A. Modinos, P.L. Timms, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton, 1272-7 (1975)

100) K. Öfele, E. Dotzauer, J. Organomet. Chem. 30, 211-20 (1971)

101) G. Schmid, Chem. Ber. 103, 528-33 (1970)

102) M. Scotti, H. Werner, J. Organomet. Chem. 81, C17-C19 (1974)

103) die Röntgenstrukturanalyse wurde von Prof. Dr. G. Huttner et al. durchgeführt

104) G. Huttner, O.S. Mills, Chem. Ber. 105, 301-311 (1972)

105) a) P.J. Wheatley, Perspectives in Structural Chemistry, Vol. I, S. 1-40, Wiley, New York, London, Sydney (1967)
b) O.L. Carter, A.T. Mc Phail, G.A. Sim, J. Chem. Soc. A, 1866-70 (1968)

106) G. Huttner, B. Krieg, Chem. Ber. 105, 3437-44 (1972)

107) G. Huttner, B. Krieg, Angew. Chem. 83, 541-2 (1971)

108) a) F.A. Cotton, D.C. Richardson, Inorg. Chem. 5, 1851-54 (1970)
b) M.F. Bailey, L.F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 1298-1306 (1965)

109) J. Moraczewski, W.E. Geiger, J. Amer. Chem. Soc. 100, 7429-30 (1978)

110) a) Y. Kamishima, J. Mag. Res. 20, 388-393 (1975)
b) R.L. Collin, W.N. Lipscomb, Acta Cryst. 4, 10-14 (1951)
c) T. Ottersen, H.H. Jensen, J. Molec. Struct. 26, 355-63 (1975)

111) W. Harshbarger, G. Lee, R.F. Porter, S.H. Bauer, Inorg. Chem. 8, 1683-9 (1969)

112) D.L. Van der Hart, H.S. Gutowsky, T.C. Farrar, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5056 (1967)

113) M. El Essawi, Dissertation Marburg, 1978

114) J.F. Tilney-Bassett, J. Chem. Soc. 577-81 (1961)

115) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, Erg.Werk z. 8. Aufl. Bd. 17, Teil 2, Nickel-organische Verbindungen, S. 200

116) M. Dubeck, J. Amer. Chem. Soc. 82, 502 (1960)

117) a) E.O. Fischer, K. Öfele, Chem. Ber. 91, 2395-99 (1958)
b) M. Novi, G. Guanti, C. Dell' Erba, J. Heterocycl. Chem. 12, 1055-59 (1975)

118) a) H.G. Biedermann, K. Öfele, J. Tajtelbaum, Z. Naturforsch. 31b, 321-23 (1976)
b) H.G. Biedermann, K. Öfele, N. Schuhbauer, J. Tajtelbaum, Angew. Chem. 87, 634 (1975)

119) C.J. Brown, Acta Cryst. 21, 146 (1966)

120) G. Huttner, W. Gartzke, K. Allinger, J. Organomet. Chem. 91, 47-56 (1975)

121) P. Binger, G. Benedikt, G.W. Rotermund, R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 717, 21-40 (1968)

122) H. Nöth, P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 322, 297-309 (1963)

123) Inorg. Synth. 5, 58 (1957)

124) J. Goubeau, Y. Jimenez-Barbera, Z. Anorg. Allg. Chem. 303, 217 (1960)

125) K. Jones, M.F. Lappert, J. Chem. Soc., 1944-51 (1965)

126) Organometal. Synth. Vol. 1, 174 (1965)

127) Inorg. Synth. 7, 110 (1963)

128) H. Bock, Z. Anorg. Allg. Chem. 293, 265-73 (1958)

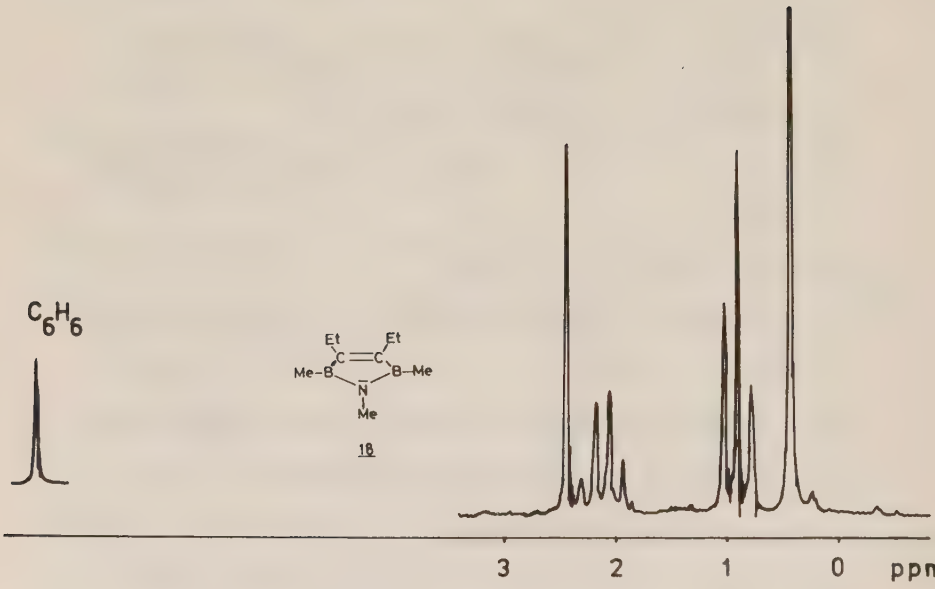
129) H. Nöth, H. Schick, W. Meister, J. Organomet. Chem. 1, 401-10 (1964)

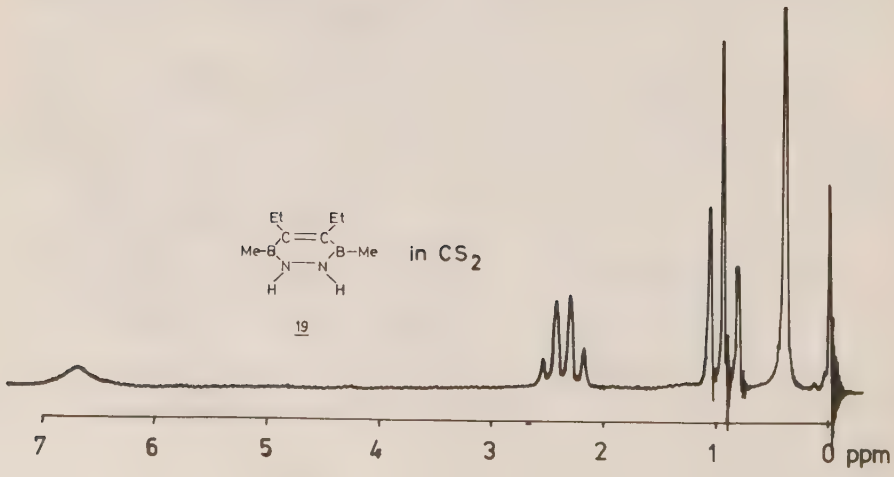
130) H.C. Newsom, W.D. English, A.L. Mc Closkey, W.G. Woods, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4134-8 (1961)

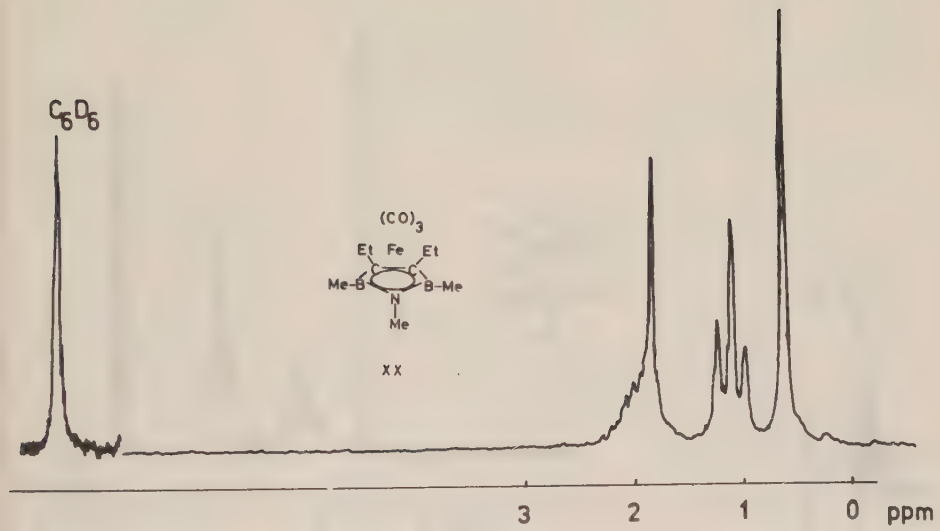
131) F.A. Cotton, J.L. Down, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1305 (1959)

VIII. Spektrenanhang

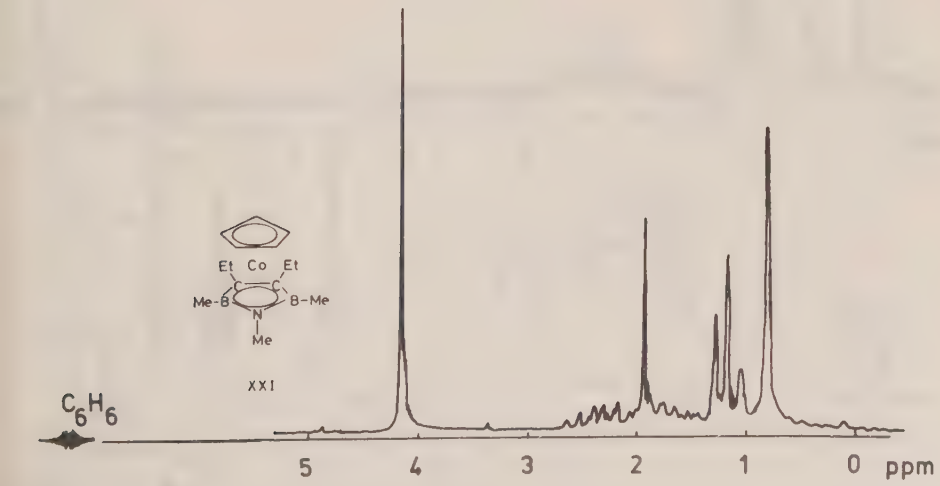
VIII. 1) ^{1}H-NMR-Spektren



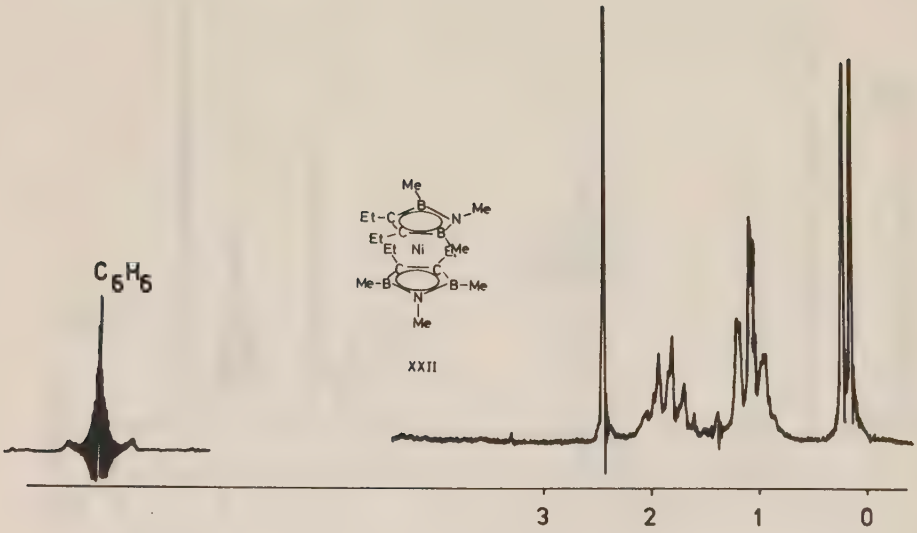



C6D6
(CO)3
Et Fe Et
Me-B
B-Me
N
Me
3
2
1
0
ppm

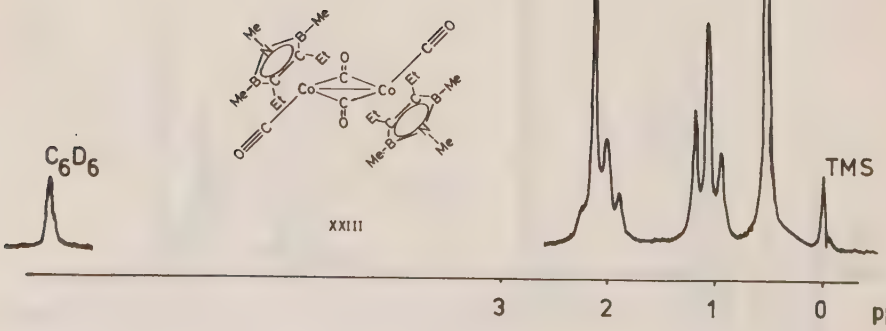
XX


Et Co Et
Me-B
B-Me
N
Me
C6H6
5
4
3
2
1
0
ppm

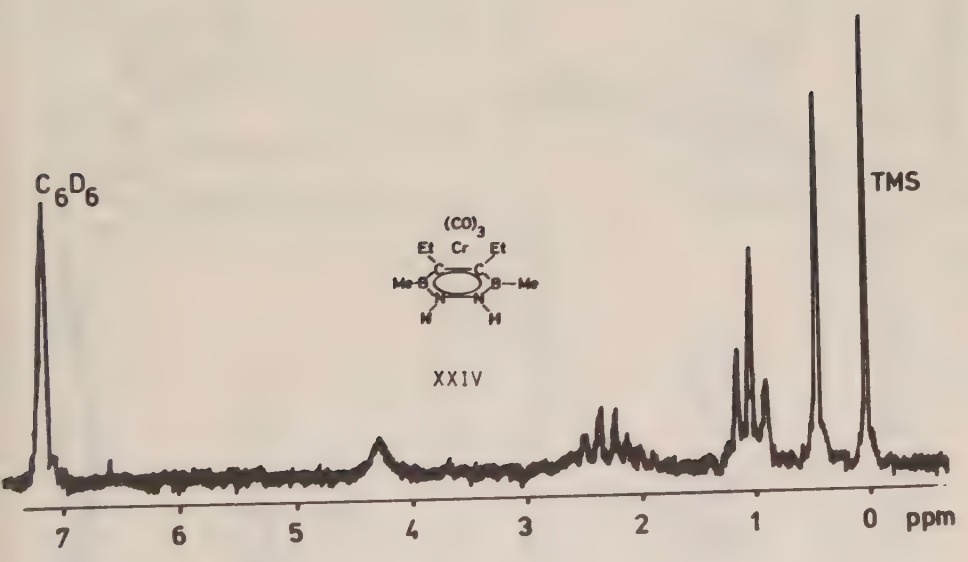
XXI


C6H6
Me
Et
Ni
Me
Me
Me
Me
3
2
1
0

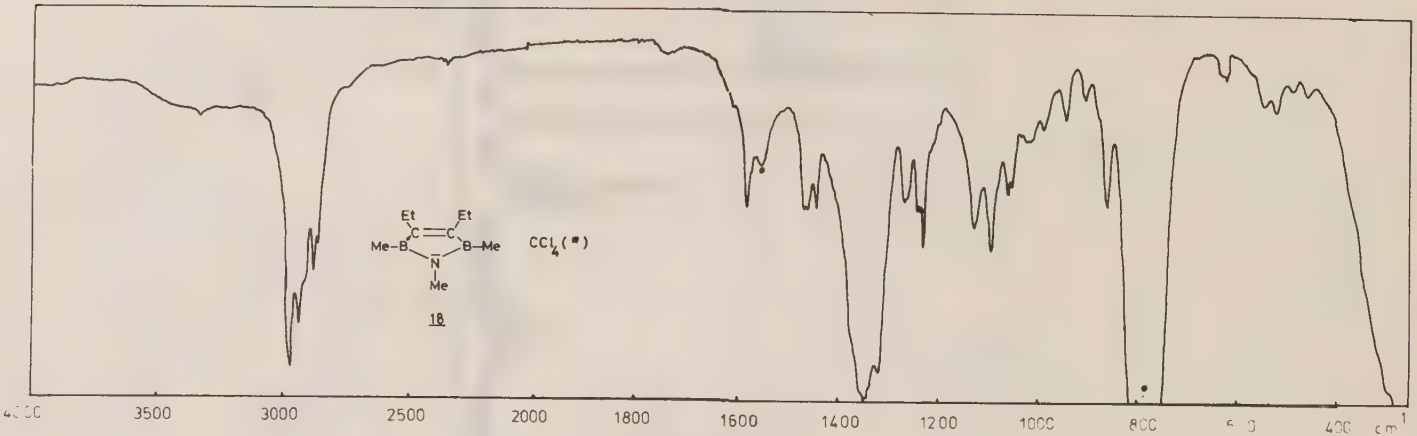
XXII

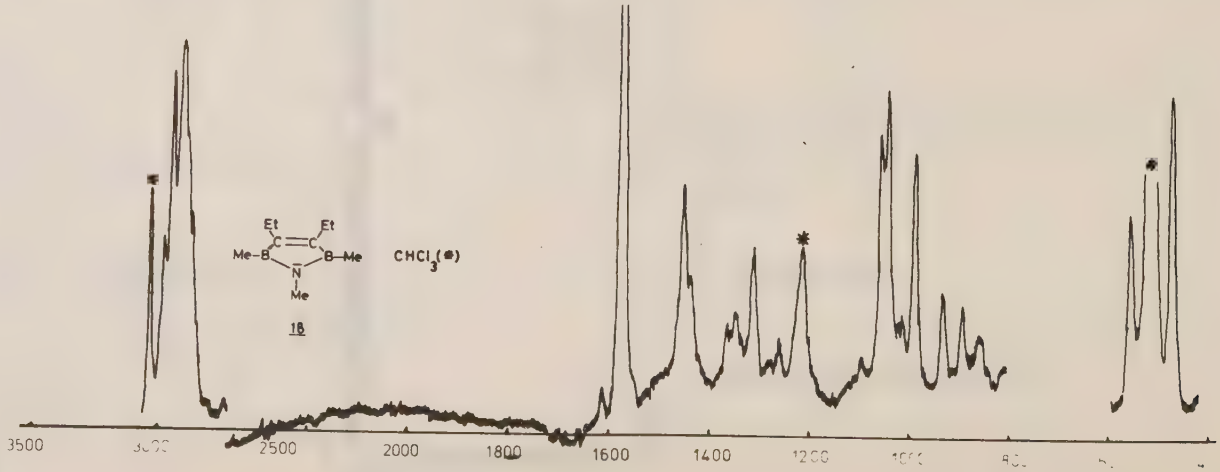

C6D6
Me
Et
Co
Co
Et
Me
Me
TMS
3
2
1
0
ppm

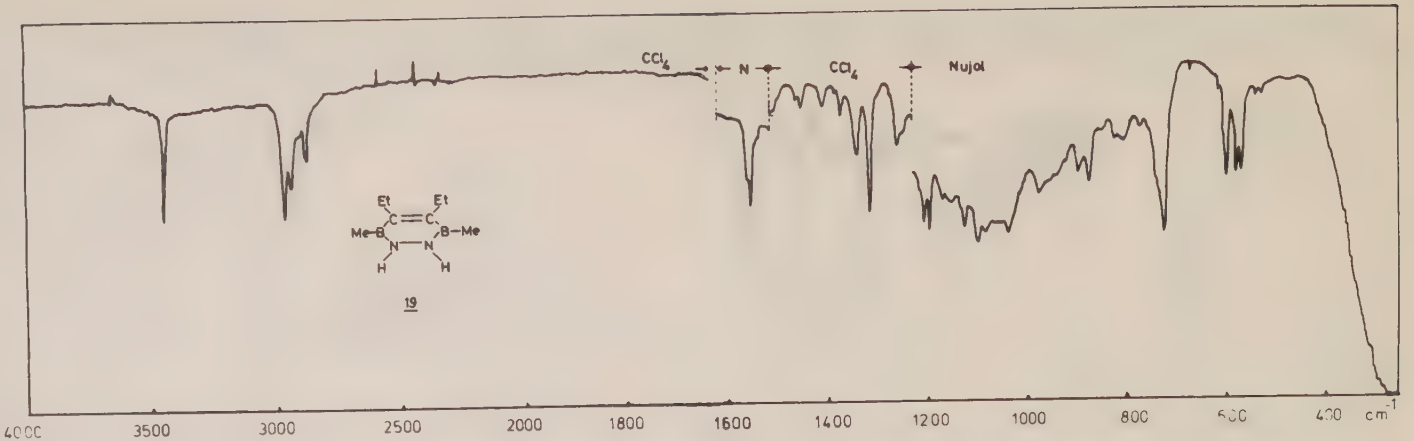
XXIII

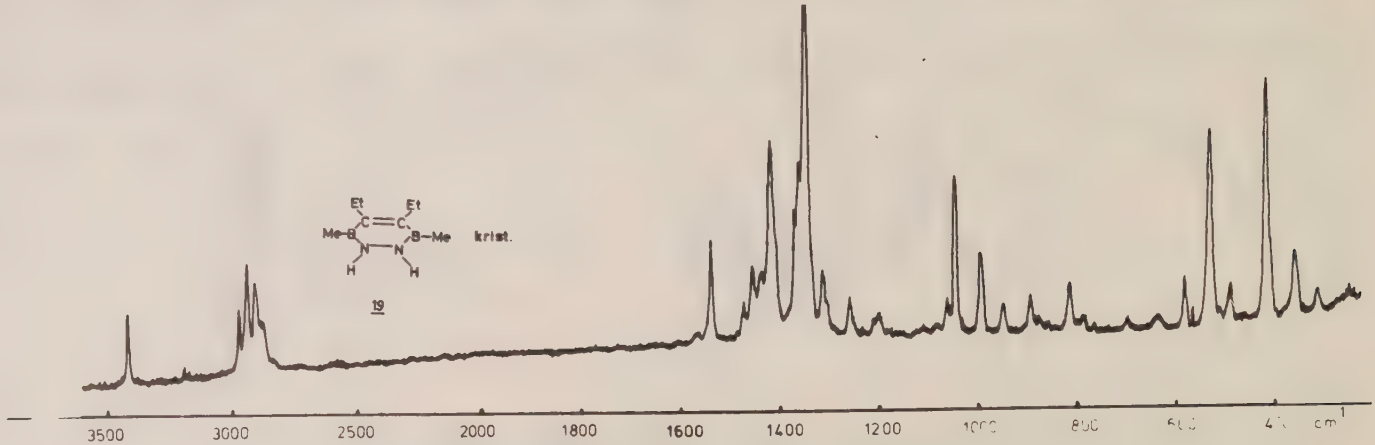


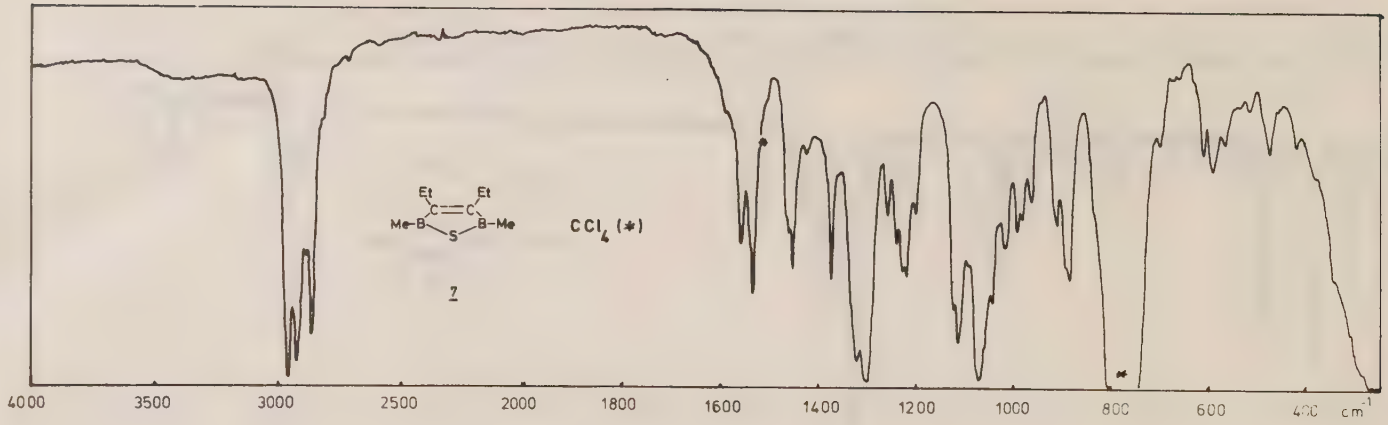
SA: 250

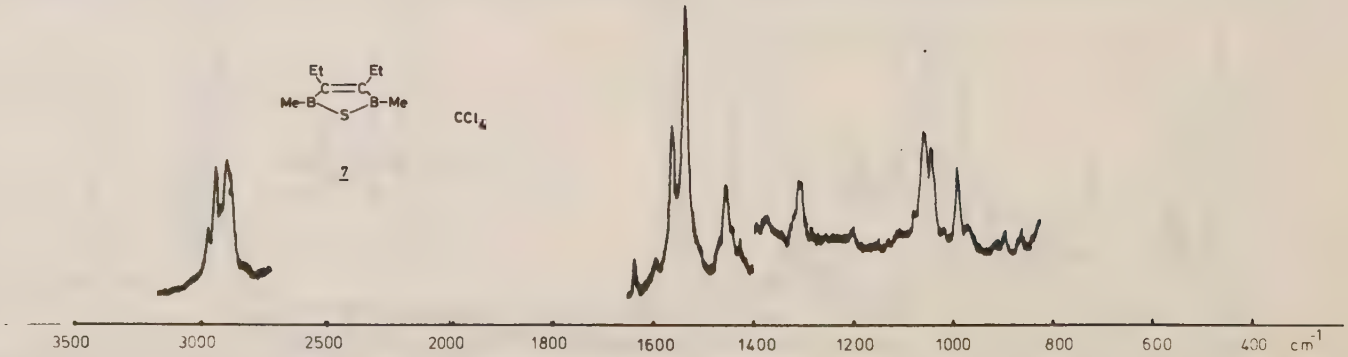

Et
Et
Me-B
B-Me
N
Me
18
CCl_4 (*)
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
400
cm^{-1}

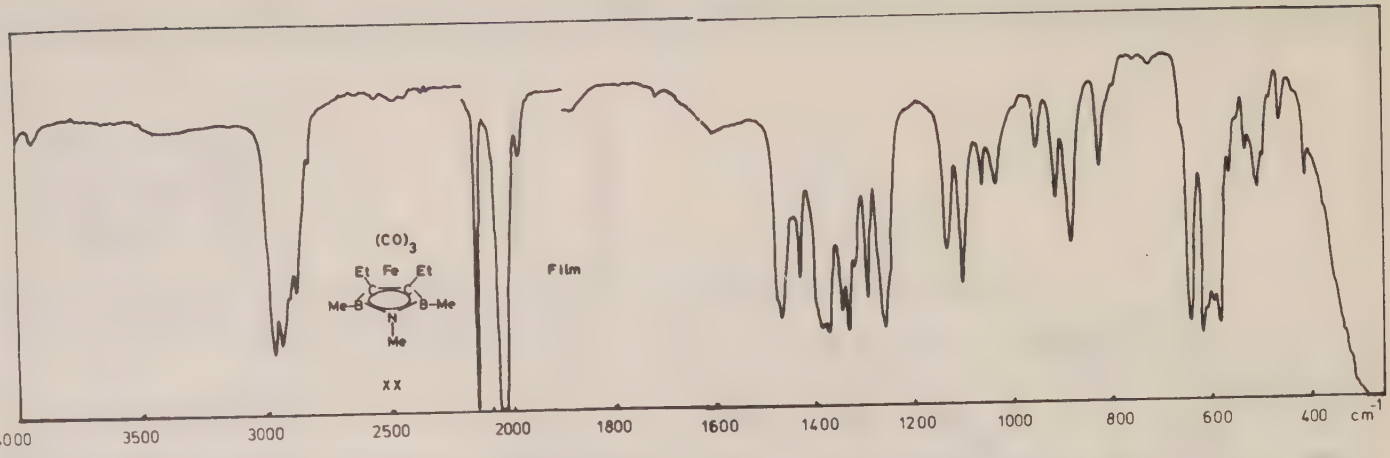

Et
Et
Me-B
B-Me
N
Me
18
$CHCl_3$ (*)
3500
2500
2000
1800
1600
1400


CCl4
N
CCl4
Nujol
Et
Et
Me-B
B-Me
N
N
H
H
19
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
cm-1

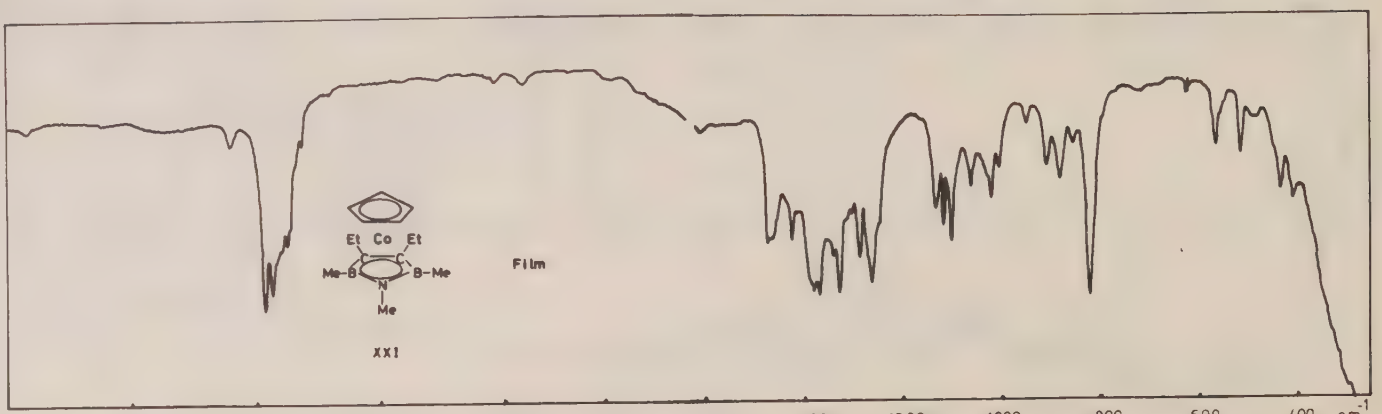

Et
Et
Me-B
B-Me
N
N
H
H
kristl.
19
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
cm-1


Et
Et
Me-B
B-Me
S
7
CCl_4 (*)
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm^{-1}

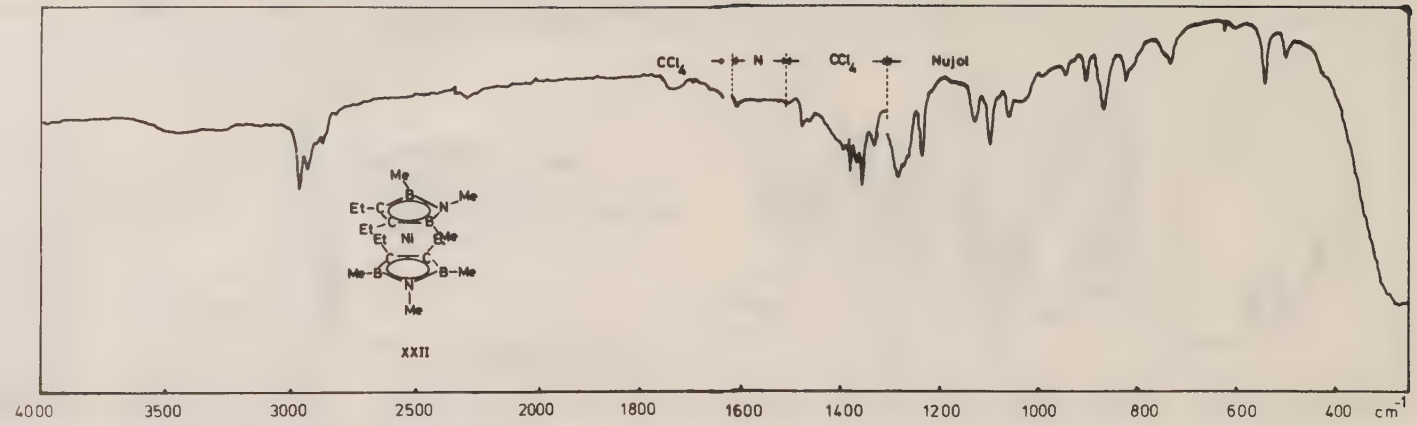

Et
Et
Me-B
B-Me
S
7
CCl_4
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm^{-1}


(CO)3
Et Fe Et
Me-B B-Me
N
Me
Film
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm-1

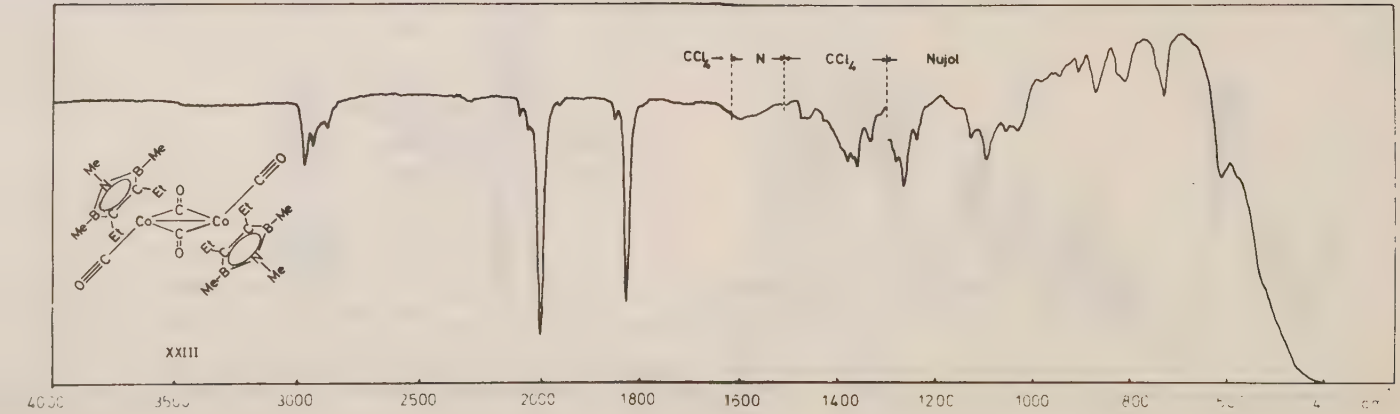
XX


Et Co Et
Me-B B-Me
N
Me
Film
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm-1

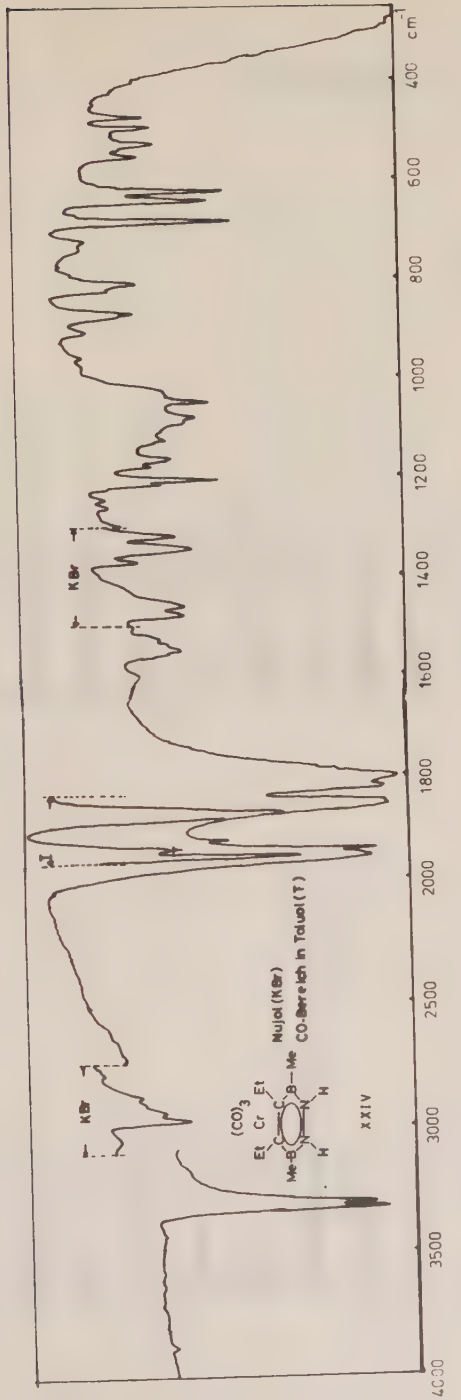
XXI


CCl4
N
CCl4
Nujol
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm-1

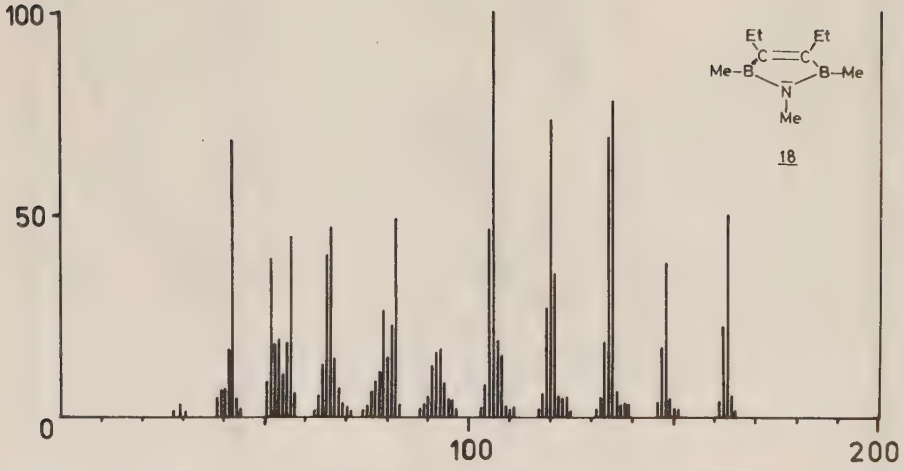
XXII


CCl4
N
CCl4
Nujol

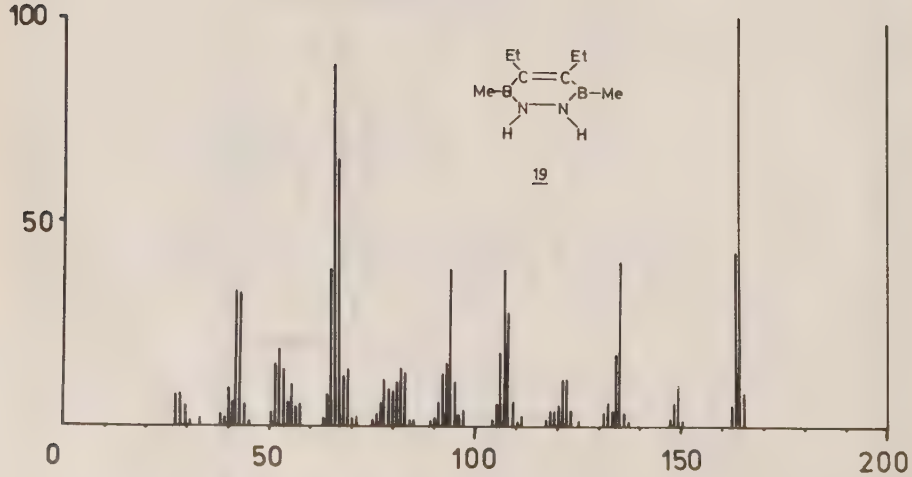
XXIII


KBr
KBr
KBr
Nujol (KBr)
CO-Bereich in Toluol (T)
XXIV
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
cm

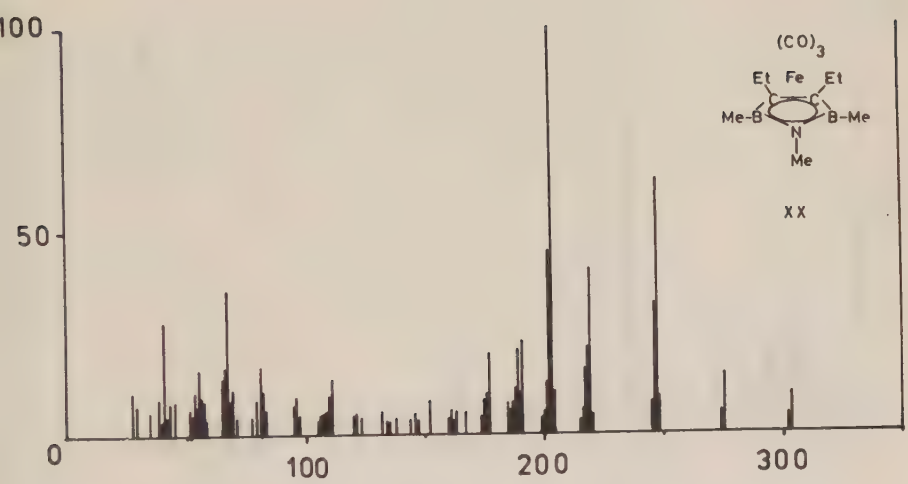
VIII. 3) Massenspektren



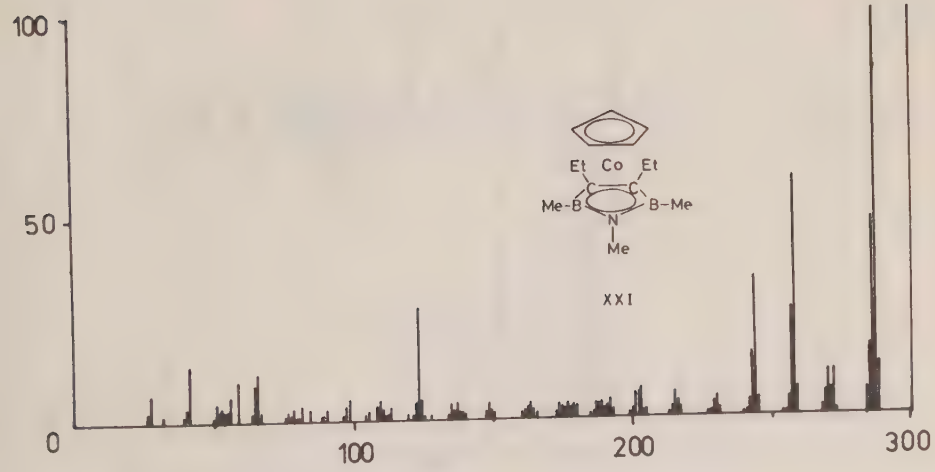
18



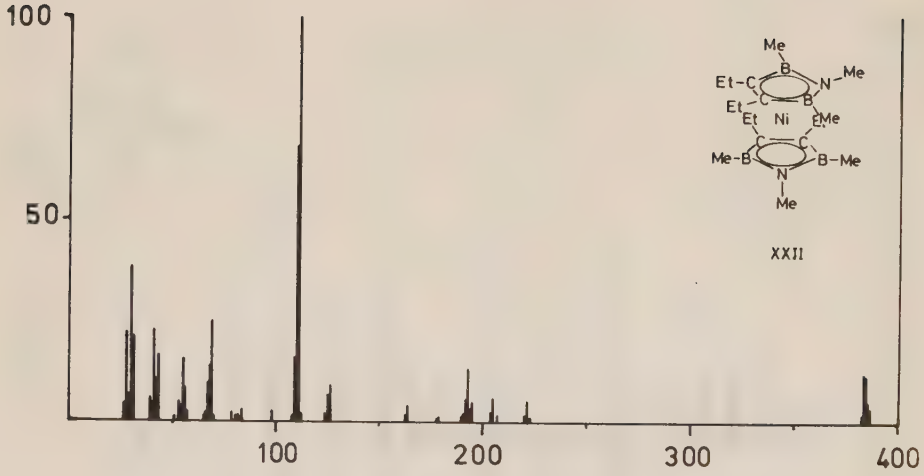
19


100
50
0
100
200
300
(CO)3
Et Fe Et
Me-B
B-Me
N
Me

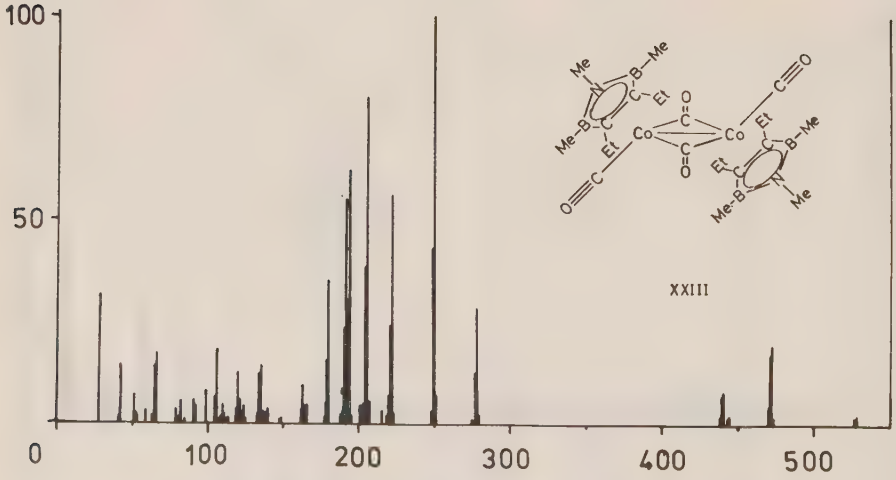
XX


100
50
0
100
200
300
Et Co Et
Me-B
B-Me
N
Me

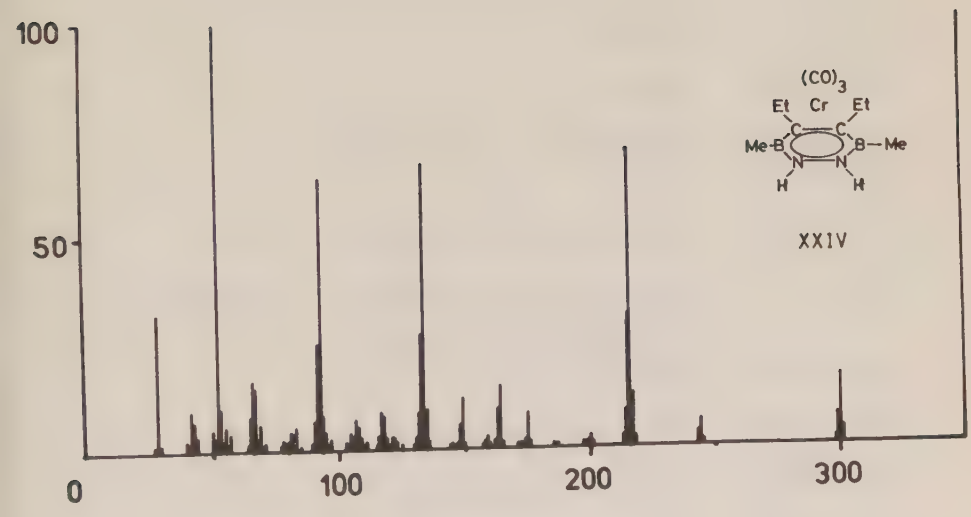
XXI


100
50
100
200
300
400
Me
B
N
Me
Et-C
C
B
Et
Et
Ni
Me
C
C
Me-B
B-Me
N
Me

XXII


100
50
0
100
200
300
400
500
Me
N
B-Me
C
Et
Me-B
C
Et
O
C
Co
Co
C
O
C
O
Et
C
O
Et
C
B-Me
Et
C
N
Me-B
Me

XXIII



XXIV

Lebenslauf

30.11.1947	Geburt als Sohn des Polizeibeamten Heinz Schmidt und seiner Ehefrau Ursula, geb. Brünig in Treysa (Hessen)
Apr. 1954 - Apr. 1957	Besuch der Volksschule in Treysa
Apr. 1957 - Nov. 1966	Besuch des Gymnasiums "Schwalmschule" in Treysa
3. Nov. 1966	Abitur
3. Jan. 1967 - 2. Jan. 1971	Wehrdienst in der Bundesmarine
15. Mai 1970	Heirat der Lehrerin Irmtraud Klante
SS 1971	Beginn des Chemie-Studiums an der Philipps-Universität in Marburg
24. Okt. 1973	Vordiplomprüfung
6. Juni 1974	Geburt der Tochter Anne
1. Apr. 1976	Geburt der Tochter Ute
30. Sept. 1976	Hauptdiplomprüfung Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Siebert "Synthese und Eigenschaften von d^6-$M(CO)_3$-Komplexen (M = Cr, Mo, W) mit Benzo-2,3-diaza-1,4-diborinen"
Okt. 1976 - Okt. 1978	Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. W. Siebert